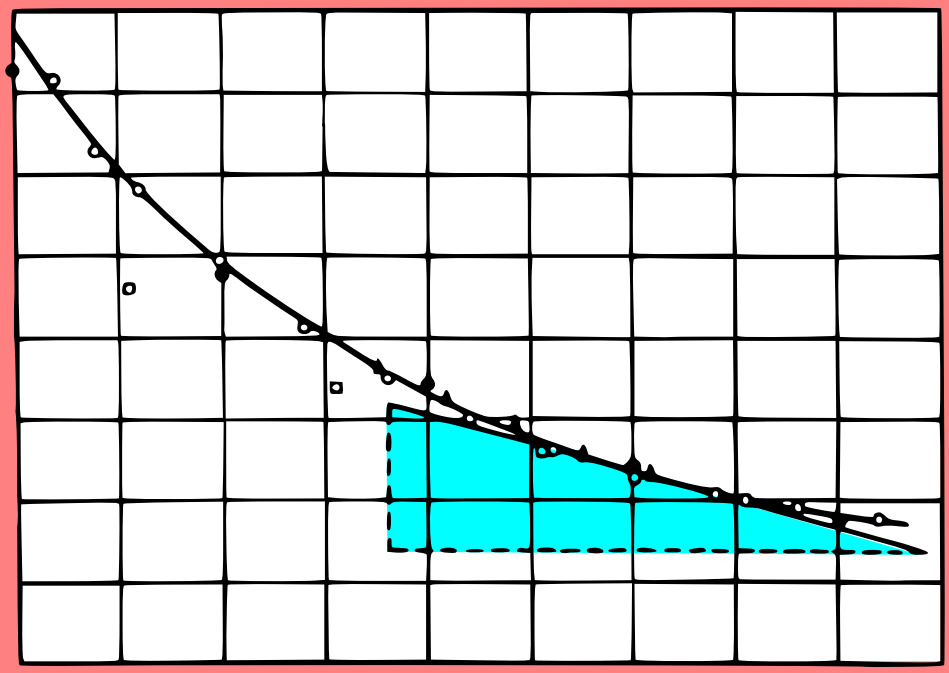
M. Karapétiantz

RECUEIL DE PROBLÈMES DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE



Éditions Mir Moscou

М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» МОСКВА

M. KARAPÉTIANTZ

RECUEIL DE PROBLÈMES DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

ÉDITIONS MIR • MOSCOU

Traduit du russe
par NICOLAS BAZILINE

На французском языке

© Издательство «Химия» 1974

© Traduction française Editions Mir 1976

Table des matières

Avant-propos 7
Principales notations utilisées 8

Chapitre premier. LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE 11

Chapitre II. EFFET THERMIQUE, CAPACITÉ THERMIQUE, ET ENTHALPIE 19

1. Loi de Hess 19
2. Régularités thermochimiques 27
3. Capacité thermique et enthalpie 32
4. Température de combustion théorique 46
5. Influence de la température sur l'effet thermique de réaction . . . 51

Chapitre III. LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE. 60

1. Entropie 60
2. Potentiels thermodynamiques 78

Chapitre IV. GAZ RÉELS 85

1. Relation pression-volume-température-composition 85
2. Fugacité 98
3. Capacité thermique 104
4. Enthalpie 108
5. Effet d'étranglement 112

Chapitre V. SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES À UN CONSTITUANT 118

1. Equation de Clausius-Clapeyron 118
2. Méthodes de calcul comparatif de la relation entre la pression de vapeur saturante et la température 132
3. Paramètres critiques 137
4. Capacités thermiques des phases coexistantes et chaleurs de transition de phase 142

Chapitre VI. MÉTHODES DE CALCUL GÉNÉRALISÉES 150

1. Gaz 150
2. Equilibre liquide-vapeur 162

Chapitre VII. SOLUBILITÉ 167

1. Influence de la température 167
2. Influence de la pression 181
3. Dissolubilité mutuelle des liquides 192

Chapitre VIII. PRESSION DE VAPEUR DES SOLUTIONS 201

1. Liquides infiniment miscibles 201
2. Liquides limitativement miscibles et non miscibles 211

Chapitre IX. CONSTANTE D'ÉQUILIBRE ET VARIATION DU POTENTIEL ISOBARE STANDARD 220

1. Calcul de K et $\Delta G°$ d'après les données d'équilibre 220
2. Calcul de K et $\Delta G°$ d'après les données thermiques 236

Chapitre X. TRANSFORMATION D'ÉQUILIBRE 255

1. Calcul de la transformation d'équilibre 255
2. Influence des divers facteurs sur le rendement de réaction 263
3. Calcul de l'équilibre des réactions complexes 272

RÉPONSES AUX PROBLÈMES 282

APPENDICES 297

I. Poids atomiques de certains éléments (1971) 297
II. Corrections pour le calcul approximatif des chaleurs de formation standard, des capacités thermiques et des entropies (à l'état du gaz parfait) 299
   A. Propriétés des corps principaux 299
   B. Corrections pour la substitution de l'atome primaire d'hydrogène par les groupes CH_3 299
   C. Corrections pour la substitution de l'atome secondaire d'hydrogène par les groupes CH_3 301
   D. Corrections pour la substitution des liaisons simples par des liaisons multiples 301
   E. Corrections supplémentaires pour la structure définitive des hydrocarbures 302
   F. Corrections pour les groupes substituant CH_3 302
III. Grandeurs thermodynamiques pour l'oscillateur harmonique unidimensionnel 303
IV. Fréquences caractéristiques pour le calcul de la capacité thermique des gaz d'après l'équation (II.16) 305
V. Table des fonctions de Tarassov (C_1, C_2) et de Debye (C_3) . . . 305
VI. Capacités thermiques moyennes de certains gaz entre 0 et t °C 306
VII. Constantes de l'équation de Van der Waals pour certains gaz 308
VIII. Températures et pressions critiques de certains liquides . . . 308
IX. Valeurs de γ pour τ de 1 à 3,5 309
X. Constantes de l'équation (IX.21) 311
XI. Valeurs de $-\frac{G°-H_0°}{T}$ et $\Delta H_0°$ pour le graphite et certains gaz . . . 312
XII. Rapports entre diverses unités d'énergie 314
XIII. Valeurs converties pour certaines unités de mesure 314
XIV. Logarithmes à quatre chiffres 315

Bibliographie choisie 319

AVANT-PROPOS

Le recueil que nous présentons prend son origine dans la *Thermodynamique chimique*. 186 exemples et 396 problèmes proposés à votre attention se rapportent aux divisions les plus importantes du cours de thermodynamique, ce qui permet aux étudiants de s'initier aux méthodes élémentaires des calculs thermodynamiques de caractère aussi bien général que spécial, qui sont liés aux processus particuliers de la technologie chimique. Les sujets des exemples et des problèmes reflètent principalement les procédés technologiques de la production de corps minéraux et du traitement du combustible, une attention toute particulière étant prêtée aux systèmes gazeux.

Chaque paragraphe de ce recueil présente une introduction théorique brève comprenant les équations et les formules requises pour les calculs, ensuite viennent les exemples et les problèmes. Les exemples fournissent toutes les données nécessaires aux calculs, ce qui permet de les mettre en jeu pour la résolution indépendante. En redigeant ce recueil, l'auteur a tâché l'éviter les exemples et problèmes identiques (c'est-à-dire aux mêmes formules et grandeurs, mais avec tout autres objets).

En reconnaissant l'importance des études pratiques, ce recueil familiarise les élèves avec les méthodes de calcul approché et les modes graphiques des calculs. Les résultats trouvés sont comparés, autant que possible, avec les valeurs expérimentales ou bien avec les résultats des calculs effectués à l'aide d'autres méthodes, ce qui permet d'estimer l'exactitude des divers procédés et les limites de leur application.

La majorité des problèmes et des exemples sont tirés des ouvrages publiés par les investigateurs soviétiques dans diverses revues telles que Zhurnal fizitcheskoï Khimii, Zhurnal obchtcheï Khimii, Zhurnal prikladnoï Khimii, etc. Les données expérimentales sont choisies dans les aide-mémoire et les monographies en raison de leur importance pratique.

Mikhaïl Karapétiantz

PRINCIPALES NOTATIONS UTILISÉES *)

A	Travail, cal.
C (C_p, C_V, $C^g_{éq}$, $C^l_{éq}$)	Capacité thermique, cal/mole·degré.
F	Energie de Helmholtz (potentiel isochore), cal.
ΔF_T	Travail maximal, cal.
f	Fugacité, atm.
G	Energie de Gibbs (potentiel isobare), cal.
$\Delta G_{p,T}$	Travail utile maximal, cal.
H	Enthalpie.
ΔH	Effet thermique isobare, cal **).
K	Constantes d'équilibre, constante de distribution.
M	Masse moléculaire, g.
N_i	Fraction molaire de l'i-ième constituant.
p	Pression, atm ou mm Hg (mm).
Q	Chaleur (cal).
R	Constante des gaz universelle (1,98719 ± 0,00013 cal/degré)***).
S	Entropie, cal/degré.
T	Température absolue, °K.
t	Température, °C.
U	Energie interne.
ΔU_V	Effet thermique isochore, cal.
V	Volume, cm³, cm³/mole.
v	Volume spécifique, cm³/kg ou cm³/g.
Δ	Variation finale des propriétés (la valeur positive signifie l'augmentation).

*) Les unités de mesure des propriétés extensives sont rapportées à 1 mole, le symbole de cette dernière est omis dans le dénominateur. Les autres unités sont omises, elles ne sont indiquées que dans les cas où elles ne correspondent pas aux unités admises.

**) Dans les paragraphes 1 et 2 du *Chapitre II* on admet les kilocalories (kcal).

***) La grandeur R sera dans la suite prise égale à 1,987 cal/degré = = 82,06 ml·atm/degré = 8 314,4 J/degré.

μ	Effet d'étranglement différentiel, degré/atm.
π	Rapport de la pression à la pression critique (pression réduite).
ρ	Densité, mole/cm^3.
τ	Rapport de la température absolue à la température critique absolue (température réduite).
	Indices supérieurs (se rapportent en général à la phase):
$^\circ$	Propriété du corps pur ou propriété du corps à l'état standard.
*	Propriété du corps dans le système en état parfait correspondant à la pression infinitésimale.
g	Etat gazeux.
v	Etat vapeur.
l	Etat liquide.
c	Etat cristallin.
	Indices inférieurs (se rapportent en général au constituant; l'indice numérique signifie la température absolue *) s'il est relatif à une autre grandeur, il est alors accompagné d'une notation respective):
i	Propriété de l'i-ième constituant.
0	Propriété du système à $T = 0$.
1 et 2	Propriétés du solvant et du soluté, propriétés du système aux états initial et final.
équil	Phase d'équilibre.
p.éb.n.	Point d'ébullition normal.
cr	Etat critique.
tr.ph.	Transition de phase.
	Indices mixtes:
X_K^p	Propriété X du constituant K en phase p.

*) La température est donnée avec une précision jusqu'à un degré près (ce qui se rapporte également aux limites d'intégration).

CHAPITRE PREMIER

LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le principe de la conservation et de la transformation d'énergie appliqué aux transformations thermodynamiques dit le *premier principe de la thermodynamique* résulte de la *loi de Lomonossov-Lavoisier*.

Considérons la chaleur Q reçue et le travail A fourni par le système comme des quantités positives. Alors pour la transformation infinitésimale de l'état du système effectuant un cycle non fermé:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p\,dV + \delta A' \qquad (I.1)$$

où dU est la variation d'énergie interne; $\delta A' = \delta A - pdV$, le travail élémentaire pour surmonter toutes les forces, sauf la pression extérieure (généralement, $\delta A' = 0$).

En introduisant la fonction H (*enthalpie*) définie par l'équation

$$H \equiv U + pV \qquad (I.2)$$

on aura:

$$\delta Q = dH - Vdp + \delta A' \qquad (I.3)$$

Pour le cycle *fermé* fini

$$Q = A \qquad (I.4)$$

Dans toutes les équations Q, A, U et H sont exprimés dans les mêmes unités (en calories ou joules).

Exemples

1. Démontrer que pour le changement d'état final de 1 mole de gaz parfait dont l'énergie interne ne dépend que de la température, la relation entre la pression, le volume et la température étant exprimée par la formule de *Mendéléev-Clapeyron*:

$$pV = RT$$

l'équation (I.1) prend la forme:

$$\delta Q = C_V dT + RTd \ln V$$

Solution. Etant donné que l'énergie interne du gaz parfait dépend uniquement de la température

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT$$

Substituant cette valeur de dU dans l'équation (I.1) et prenant

$$p = \frac{RT}{V} \quad \text{et} \quad \delta A' = 0$$

on aura:

$$\delta Q = C_V dT + RTd \ln V$$

2. On a 100 g d'azote à $t = 0$ et sous $p = 1$. En se servant de l'équation déduite pour la solution de l'exemple 1, trouver Q, ΔU et A pour

1) la détente isotherme jusqu'au volume de 200 l;
2) l'accroissement isochore de la pression jusqu'à $p = 1{,}5$;
3) la détente isobare jusqu'au volume double. Admettre que $C_p = 6{,}960$ et $C_p - C_V = R$.

Solution. 1. Pour la transformation isotherme, l'équation mentionnée prend la forme:

$$Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

où n est le nombre de moles d'azote.

V_1 est déterminé d'après la formule de Mendéléev-Clapeyron:

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{100 \cdot 82{,}06 \cdot 273{,}2}{28{,}02} = 80\,010 \text{ cm}^3 \ (80{,}01 \text{ dm}^3)$$

Par conséquent

$$Q = \frac{100}{28{,}02} \cdot 1{,}987 \cdot 273{,}2 \cdot 2{,}303 \lg \frac{200}{80{,}01} = 1\,775$$

$$\Delta U = 0 \quad \text{et} \quad A = 1\,775$$

2. Pour la transformation isochore

$$\delta Q = C_V dT$$

Pour n moles à condition que $C_V = \text{const}$:

$$Q = nC_V (T_2 - T_1)$$

La température après la compression est déterminée à l'aide de la formule de Mendéléev-Clapeyron. Puisque pour $V = \text{const}$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

on a

$$T_2 = 273{,}2\,\frac{1{,}5}{1} = 409{,}8$$

Alors

$$Q = \frac{100}{28{,}02}\cdot(6{,}960 - 1{,}987)\,(409{,}8 - 273{,}2) = 2\,424$$

$$\Delta U = 2\,424 \quad \text{et} \quad A = 0$$

3. Pour la transformation isobare

$$\delta Q = C_p dT$$

Si C_p = const pour n moles

$$Q = nC_p(T_2 - T_1)$$

La température après la détente est trouvée à l'aide de la formule de Mendéléev-Clapeyron. Etant donné que sous p = const

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

alors

$$T_2 = T_1\frac{V_2}{V_1} = 273{,}2\cdot 2 = 546{,}4$$

d'où

$$Q = \frac{100}{28{,}02}\cdot 6{,}960\,(546{,}4 - 273{,}2) = 6\,786$$

$$A = np\,(V_2 - V_1) = nR\,(T_2 - T_1) =$$

$$= \frac{100}{28{,}02}\cdot 1{,}987\,(546{,}4 - 273{,}2) = 1\,937$$

et

$$\Delta U = Q - A = 4\,849$$

3. Un récipient d'une capacité de 1 dm³ contient de la vapeur d'eau saturante sous pression de 30 kgf/cm², son volume spécifique est égal à 0,06802 m³/kg. Quelle quantité de chaleur faudra-t-il évacuer pour parvenir à condenser la moitié de la vapeur contenue dans le récipient? Négliger le volume du liquide.

Solution. Le récipient renferme

$$\frac{0{,}001}{0{,}06802} = 0{,}0147 \text{ kg de vapeur}$$

En négligeant par condition le volume du liquide, on obtient après la condensation de la vapeur:

$$0{,}5\cdot 0{,}0147 = 0{,}00735 \text{ kg de vapeur}$$

son volume spécifique sera alors égal à

$$\frac{0,001}{0,00735} = 0,1361 \ \text{m}^3/\text{kg}$$

La pression de vapeur saturante, qui correspond au volume spécifique susmentionné, est égale à 14,8 kgf/cm² (déduite par interpolation d'après les tables de référence).

La condensation ayant lieu d'une manière isochore, la chaleur évacuée est égale à la décroissance de l'énergie interne. Sachant que 1 kcal équivaut à 426,9 kgf·cm et admettant que $H_1 = 669,7$ (voir tables de référence des propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur d'eau), on définit conformément à l'équation (I.2):

$$U_1 = H_1 - p_1V_1 = 669,7 - \frac{30 \cdot 10^4 \cdot 0,06802}{426,9} = 621,9 \ \text{kcal/kg}$$

Puisque

$$U_2 = U^1 + 0,5\Delta U_{\text{vap}}$$

prenant $U^1 \approx H^1 = 199,9$ (déduit par interpolation d'après les tables de référence), on aura:

$$U_2 = H^1 + 0,5(U^c - U^1) = 199,9 + 0,5\,(621,9 - 199,9) = 410,9 \ \text{kcal/kg}$$

C'est pourquoi

$$-\Delta U = 621,9 - 410,9 = 211,0 \ \text{kcal/kg}$$

autrement dit, il faut évacuer

$$0.0147 \cdot 211,0 = 3,102 \ \text{kcal}$$

4. Quelle quantité de chaleur faudra-t-il évacuer lors de la compression de 1 kg de vapeur d'eau de $p_1 = 10$ jusqu'à $p_2 = 50$ kfg/cm² pour assurer le caractère isotherme du processus si $t = 350$? Pour les calculs se servir des données qui suivent:

p (kgf/cm²)	10	20	30	40	50
v (m³/kg)	0,2879	0,1412	0,09239	0,06782	0,05310
Hg(kcal/kg) . . .	753,6				732,0

Solution. Conformément à l'équation (I.3)

$$Q = \Delta H - \int_{p_1}^{p_2} v\,dp$$

C'est pourquoi

$$Q = (732,0 - 753,6) - \int_{10}^{50} v\,dp$$

L'intégrale est déterminée graphiquement (fig. 1) comme étant l'aire limitée par la courbe $v = \varphi(p)$, les verticales $p_1 = 10$ et $p_2 = 50$ et l'axe des abscisses. En prenant en considération l'échelle du dessin, on déduit que

$$\int_{10}^{50} v\,dp = 180 \cdot 0{,}01 \cdot 2{,}5 = \frac{4{,}5 \cdot 10^6}{1{,}033} \frac{\text{atm} \cdot \text{ml}}{\text{kg}} =$$

$$= \frac{4{,}35 \cdot 10^6}{41{,}293\,^{*)} \cdot 1000} = -105{,}4 \text{ kcal/kg}$$

C'est pourquoi

$$Q = -21{,}6 - 105{,}4 = -127 \text{ kcal/kg}$$

5. Le premier principe de la thermodynamique peut être écrit comme suit:

$$\delta Q = X\,dx + Y\,dy$$

où x et y sont des paramètres thermodynamiques; X et Y, les *coefficients calorifiques.*

Pour trois paramètres thermodynamiques (p, V, T) six coefficients calorifiques sont possibles. Trouver ces grandeurs et interpréter leur sens physique.

Solution. On peut avoir en tout trois équations:

$$\delta Q = X_p dT + Y_T dp$$
$$\delta Q = X_V dp + Y_p dV$$
$$\delta Q = X_T dV + Y_V dT$$

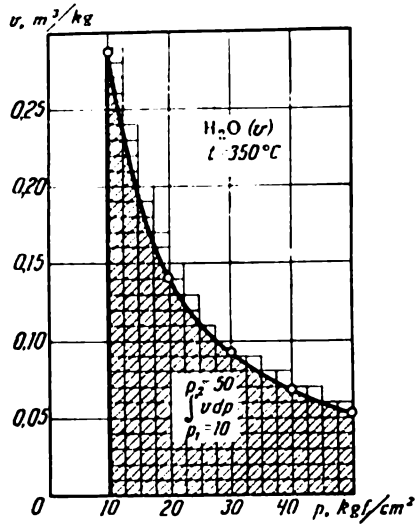


Fig. 1

où X_p et Y_V sont les capacités thermiques isobare et isochore; X_T et Y_T, les chaleurs «latentes» de détente et de compression isothermes; X_V, le coefficient caractérisant la dépense de chaleur pour la variation isochore de pression:

$$X_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial p}\right)_V$$

Y_p est le coefficient caractérisant la dépense de chaleur pour la détente isobare:

$$Y_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_p$$

*) 1 cal équivaut à 41,293 atm·ml.

6. Si la réaction

$$Ag + \frac{1}{2} Cl_2 = AgCl$$

se déroulait sous $p = 1$ et à $t = 25$, il se dégagerait 30 250 cal de chaleur. Si, par contre, elle a lieu dans une pile galvanique, à $p, T = \text{const}$ l'énergie chimique est transformée en énergie électrique et le travail $A' = 26\ 210$ est fourni.

Montrer que dans les deux cas la variation d'énergie interne est la même, tandis que la chaleur diffère. En effectuant le calcul, assimiler le chlore au gaz parfait; négliger le volume de Ag et AgCl.

Solution. Dans le premier cas, en vertu de l'équation (I.3)

$$Q = \Delta H = -30\ 250$$

et conformément à l'équation (I.2)

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V \approx \Delta H - (-0{,}5\, V_{Cl_2}) \approx \Delta H + 0{,}5RT$$

ou bien

$$\Delta U = -30\ 250 + 0{,}5 \cdot 1{,}987 \cdot 298{,}2 = -30\ 250 + 296 = \\ = -29\ 954$$

Dans le deuxième cas (transformation isobare) l'équation (I.3) prend la forme

$$\delta Q = dH + \delta A'$$

ou

$$Q = \Delta H + A' = -30\ 250 + 26\ 210 = -4\ 040$$

Alors en vertu de (I.1)

$$\Delta U = -4\ 040 - (-296) - 26\ 210 = -29\ 954$$

Problèmes

1. Démontrer que pour la transformation adiabatique l'équation déduite pour la solution de l'exemple 1 prend la forme:

$$pV^k = \text{const}$$

quant au travail A, il peut être calculé à l'aide des équations:

$$A = C_V (T_1 - T_2) \quad \text{et} \quad A = \frac{p_1V_1 - p_2V_2}{k-1}$$

$$A = \frac{p_1V_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}\right] \quad \text{et} \quad A = \frac{p_1V_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]$$

$$A = \frac{p_1V_1}{k-1}\left(1 - \frac{p_2V_2}{p_1V_1}\right) \quad \text{et} \quad A = \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2)$$

où

$$k = \frac{C_p}{C_V}$$

Lors de la déduction considérer que

$$C_p - C_V = R$$

2. En s'aidant de l'équation déduite pour la solution du problème 1, trouver le travail dépensé pour la compression adiabatique de 100 g d'azote à $t = 0$; $p_1 = 1$; $p_2 = 1{,}5$. Prendre $C_p = 7{,}0$.

De combien le travail variera-t-il si l'on comprime l'argon? Admettre $C_p = 5{,}0$.

3. Dans la synthèse de l'ammoniac, le mélange gazeux, avant son arrivée dans le condenseur à ammoniac, passe par la pompe de circulation.

Admettant que la compression dans la pompe est adiabatique et assimilant le mélange gazeux au gaz parfait diatomique, calculer la température après la compression, si avant celle-ci $t = 15$. Le gaz arrive dans la pompe sous une pression de 270 atm et en ressort sous 300 atm. Pour le calcul se servir de l'équation donnée dans l'énoncé du problème 1.

4. Démontrer que pour le gaz dont l'état est décrit par l'équation de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

le travail de la transformation isotherme est calculé à l'aide de l'équation

$$A = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

Quelle quantité de chaleur faudra-t-il évacuer lors de la compression de 1 mole de méthane de $p_1 = 1$ à $p_2 = 400$ pour assurer une transformation isotherme ($t = 0$)? Pour le calcul mettre en jeu l'équation d'état de Van der Waals; voir les valeurs de a et b pour le méthane dans l'*Appendice VII*. Trouver le volume du gaz avant la compression à l'aide de la formule de Mendéléev-Clapeyron, le volume après la compression, à l'aide de l'équation de Van der Waals.

5. Déterminer la variation d'énergie interne au cours de la formation de la vapeur de 1 kg d'eau à $t = 150$, si la chaleur de vaporisation est égale à 504,6 kcal/kg. Assimiler la vapeur au gaz parfait, négliger le volume du liquide.

Estimer la justesse des résultats en les comparant avec les données obtenues d'après les tables de référence des propriétés physiques de l'eau et de la vapeur.

6. En étudiant la compressibilité de l'ammoniac ($t = 275$) on a obtenu les données qui suivent:

p	125,4	181,0	228,2	313,9	380,0
V	310,0	200,0	150,0	100,0	80,0

1) calculer le travail dépensé pour la compression isotherme de 1 mole d'ammoniac de $p_1 = 125{,}4$ à $p_2 = 380{,}0$;

2) peut-on, sous des conditions données, assimiler l'ammoniac au gaz parfait si l'erreur des données se rapportant à la compressibilité est évaluée à 0,5%?

7. Le travail minimal pour la séparation du mélange de gaz parfaits est égal à

$$A_{\min} = -pV\left(\frac{p_1}{p}\ln\frac{p}{p_1} + \frac{p_2}{p}\ln\frac{p}{p_2} + \ldots\right)$$

où $p_1, p_2 \ldots$ sont les pressions partielles des constituants du mélange; V, le volume total du mélange; p, la pression du mélange.

Déterminer le travail minimal nécessaire à la séparation de 100 m³ d'air sous des conditions normales en admettant qu'il se compose de 20,9% de O_2 et de 79,1% de N_2.

Exprimer le résultat du calcul en kgf/m, kWh/m³, ch-h/m³ et en kWh/m³ d'oxygène.

8. Un gaz inconnu est contenu dans un réservoir à $t = 25$; on suppose que ce soit de l'azote ou de l'argon. La dilatation brusque de 5 l de gaz jusqu'à un volume de 6 l fait baisser sa température jusqu'à 0 °C environ. A l'aide de l'équation déduite pour la solution de l'exemple 1 (p. 12) et en se basant sur ces données, définir s'il est possible de juger du contenu du réservoir.

9. Un réservoir d'une capacité de 50 l contient de l'azote à $t = 10$ et pour une surpression de 5 atm. Déterminer la quantité maximale de chaleur qu'il est possible de communiquer au gaz si les parois du réservoir endurent une pression de 20 atm au plus. Pour le calcul se servir de l'équation déduite pour la solution de l'exemple 1 (p. 12). En première approximation, assimiler l'azote au gaz parfait sous des conditions données et admettre $C_p \approx 7$.

10. La chaleur de combustion du benzène

$$C_6H_6\,(l) + 7\,{}^1/_2\,O_2 = 6CO_2 + 3H_2O\,(l)$$

sous $p = 1$ et à $t = 25$ est égale à $782{,}0 \pm 1{,}0$ kcal/mole.

Calculer la chaleur de combustion du benzène à volume constant et à $t = 25$ en admettant que la formule de Mendéléev-Clapeyron est valable pour les produits de combustion; négliger le volume du benzène et de l'eau.

Peut-on négliger dans ce cas la différence entre Q_p et Q_V?

CHAPITRE II

EFFET THERMIQUE, CAPACITÉ THERMIQUE ET ENTHALPIE

1. Loi de Hess

Si le processus évolue irréversiblement à volume constant ou à pression constante et que les produits de la réaction aient la même température que les réactifs primaires, la chaleur dégagée ou absorbée au cours du processus est dénommée *effet thermique*.

D'après la *loi de Hess* l'effet thermique de réaction dépend uniquement des états initial et final du système, c'est-à-dire de la nature des réactifs primaires et des produits de la réaction, ainsi que de leurs propriétés physiques et n'est pas fonction des voies de déroulement du processus, donc des états intermédiaires du système; de plus on admet que le travail contre la pression extérieure *) est l'unique travail fourni.

En vertu de la loi de Hess, on peut calculer l'effet thermique de réaction par addition des effets thermiques de réactions intermédiaires. Ces dernières peuvent être des réactions aussi bien réelles que présumées; à cause de l'indépendance de la variation de H (ou U) par rapport au chemin de passage, les stades intermédiaires ne sont pas compris dans le résultat final et, pour cette raison, la question de la possibilité de leur réalisation ne joue aucun rôle.

De la loi de Hess il résulte ce qui suit:

1) l'effet thermique de réaction est égal à la somme des chaleurs de formation des produits de la réaction, déduction faite de la somme des chaleurs de formation des réactifs primaires **);

2) l'effet thermique est égal à la somme des chaleurs de combustion des réactifs primaires, déduction faite de la somme des chaleurs de combustion des produits de la réaction (dans ces deux cas on tient compte des coefficients stœchiométriques).

Les chaleurs de différentes réactions (formation, combustion, dissolution, neutralisation, etc.) sont tabulées sous forme des *effets*

---

*) La loi de Hess découle du premier principe de la thermodynamique, car l'indépendance $Q_V = \Delta U_V$ et $Q_p = \Delta H_p$ par rapport aux voies de déroulement du processus s'ensuit directement des équations (I.1) et (I.3), si $\delta A' = 0$.

**) Ici et plus loin, il s'agit de la chaleur de formation de la combinaison à partir de corps simples.

thermiques standard ΔH°_{298} ($p = 1$, $t = 25$), qui sont généralement exprimés en kcal/mole ou J/mole.

Dans ce paragraphe et dans le suivant on suppose, sauf les rares exceptions quand la température sera indiquée, qu'il s'agit de $\Delta H = \Delta H^{\circ}_{298}$ *).

Exemples

1. Trouver la chaleur d'hydrogénation de l'éthylène à $T = 400$ si, à cette température, les chaleurs de formation de l'éthylène et de l'éthane sont respectivement égales à 11,766 et — 21,419 kcal/mole.

Comparer le résultat avec la valeur de $\Delta H = -32{,}824$ mesurée immédiatement à $t = 82$ et avec la valeur de $\Delta H = -33{,}24$, déduite par l'étude de l'équilibre de cette réaction.

Solution. Conformément à la première conséquence de la loi de Hess

$$\Delta H = (\Delta H_{form})_{C_2H_6} - [(\Delta H_{form})_{C_2H_4} + (\Delta H_{form})_{H_2}] =$$
$$= (-21{,}419) - (+11{,}766 + 0) = -33{,}185$$

ce qui diffère respectivement des valeurs citées de 0,361 (1,1%) et 0,055 kcal/mole (0,17%).

2. Calculer ΔH de la réaction de Zn avec les ions Sn^{2+}, si les chaleurs de formation des ions zinc et plomb sont respectivement égales à —36,3 et —2,4 kcal/mole.

Solution. Pour la réaction

$$Zn + Sn^{2+}\,(aq) = Zn^{2+}\,(aq) + Sn$$
$$\Delta H = (-36{,}3) - (-2{,}4) = -33{,}9$$

3. Trouver la chaleur de formation du *n*-heptane liquide si sa chaleur de combustion vaut —1150,77, tandis que les chaleurs de combustion du carbone et de l'hydrogène sont respectivement de —94,052 et de —68,317 kcal/mole.

Comparer le résultat avec la valeur de $\Delta H = -53{,}987$.

Solution. Conformément à la deuxième conséquence de la loi de Hess

$$\Delta H = 7\,(\Delta H_{comb})_C + 8\,(\Delta H_{comb})_{H_2} - (\Delta H_{comb})_{C_7H_{16}} =$$
$$= 7\,(-94{,}052) + 8\,(-68{,}317) - (-1\,150{,}77) = -54{,}13$$

ce qui diffère de la valeur mentionnée dans l'énoncé de 0,14 kcal/mole (0,26%).

4. Les chaleurs de dissolution de 1 mole de $LiCl \cdot H_2O$ et de 1 mole de $LiCl \cdot 2H_2O$ sont respectivement égales à —4,121 et 0,981. Evaluer la température d'hydratation du monohydrate.

---

*) Aux cas où les effets thermiques standard se rapportent à $t = 18$, ils sont utilisés pareillement avec les effets thermiques se rapportant à $t = 25$, car la différence de 7° n'a pratiquement aucune importance.

Solution. En vertu de la loi de Hess

$$\Delta H = (-4{,}121) - 0{,}981 = -5{,}102$$

5. En mettant en jeu les données mentionnées ci-dessous, trouver la chaleur de formation de $ZnSO_4$ à partir des corps simples:

1) $ZnS = Zn + S$ (orthoromb) . . . . $\Delta H_1 = 44{,}0$
2) $2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$ . . . $\Delta H_2 = -221{,}88$
3) $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ . . . . . $\Delta H_3 = -46{,}88$
4) $ZnSO_4 = ZnO + SO_3$ . . . . . $\Delta H_4 = 55{,}1$

Comparer le résultat avec la valeur la plus incontestable égale à —233,45.

Solution. Supposons que la réaction

$$Zn + S \text{ (orthoromb)} + 2O_2 = ZnSO_4$$

évolue par les stades successifs:

1) Zn et S forment ZnS $(-\Delta H_1)$
2) ZnS est oxydé en ZnO et SO_2 $\left(\frac{1}{2}\ \Delta H_2\right)$
3) SO_2 est oxydé en SO_3 $\left(\frac{1}{2}\Delta H_3\right)$
4) SO_3 interagit avec ZnO $(-\Delta H_4)$

(Entre parenthèses on donne les chaleurs des réactions correspondantes; le signe moins indique que la réaction est inverse à celle qui est imposée dans l'énoncé.)

Conformément à la loi de Hess

$$\Delta H = -\Delta H_1 + \frac{1}{2}\Delta H_2 + \frac{1}{2}\Delta H_3 - \Delta H_4 =$$

$$= -44{,}0 + (-110{,}94) + (-23{,}44) - 55{,}1 = -233{,}48$$

ce qui coïncide pratiquement avec la valeur tabulée.

6. A l'aide des données représentées fig. 2 (n étant le nombre de moles d'eau pour 1 mole d'acide nitrique) calculer les effets thermiques lors de

1) la dilution d'une solution contenant 1 mole d'acide nitrique et 2,5 mole d'eau jusqu'à la concentration de 1 mole d'acide nitrique pour 9 mole d'eau;

2) la dilution double d'acide nitrique de 60% (% pondéraux);

3) l'addition de 0,2 mole d'acide nitrique à 1 mole de HNO_3 5 N.

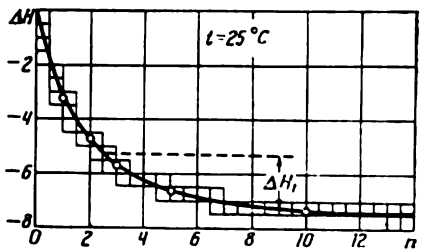


Fig. 2

Solution. 1. Conformément à la loi de Hess

$$\Delta H_1 = -7{,}3 - (-5{,}3) = -2{,}0$$

2. A la concentration égale à 60% correspond

$$\frac{40}{18} : \frac{60}{63} = 2{,}33 \text{ mole de } H_2O \text{ pour 1 mole de } HNO_3$$

et à la concentration égale à 30%, 8,17 mole de H_2O pour 1 mole de HNO_3.

De ce fait

$$\Delta H_2 = (-7{,}25) - (-5{,}15) = -2{,}1$$

3. Dans une solution de HNO_3 5N il y a 55,5/5 = 11,1 mole de H_2O pour 1 mole de HNO_3 ou bien il y a dans 1 mole de solution 1/12,1 = 0,083 mole de HNO_3.

En additionnant 0,2 mole d'acide nitrique à 1 mole de cette solution on obtient

$$\frac{0{,}917}{0{,}083+0{,}2} = 3{,}24 \text{ mole de } H_2O \text{ pour 1 mole de } HNO_3$$

En recourant à la figure 2, on trouve que

$$\Delta H_3 = (-5{,}85) - (-7{,}4) = 1{,}55$$

Problèmes

1. Les chaleurs de formation de l'eau et de la vapeur d'eau valent respectivement —68,317 et —57,798 kcal/mole. Estimer la température de vaporisation de l'eau.

2. Trouver l'effet thermique de réaction

$$C_2H_4 + H_2O\ (v) = C_2H_5OH\ (g)$$

si les chaleurs de formation de l'éthylène, de la vapeur d'eau et de l'éthanol gazeux sont respectivement de 12,496, —57,798 et —56,51 kcal/mole.

3. Calculer l'effet thermique de déplacement du brome par le chlore gazeux à partir d'une solution fortement diluée de bromure de sodium dans le cas où les chaleurs de formation des ions chlore et brome dans une solution aqueuse font respectivement —39,687 et —28,67 kcal/ion-g.

4. Déterminer l'effet thermique de réaction

$$2NO + \frac{3}{2}O_2 + H_2O + nH_2O = 2H^+\,(aq) + 2NO_3^-\,(aq)$$

si les chaleurs de formation de NO_3^- (aq), de l'oxyde d'azote et de l'eau sont respectivement égales à —49,19 kcal/ion-g; 21,6 et —68,317 kcal/mole. Admettre la chaleur de formation de l'ion hydrogène égale à zéro.

5. Calculer la chaleur de formation du chlorure de magnésium dans une solution d'eau diluée dans le cas où les chaleurs de formation de Mg^{2+} (aq) et Cl^- (aq) valent respectivement —110,23 et —39,687 kcal/ion-g.

En mettant en jeu la valeur trouvée, déterminer la chaleur de formation du chlorure de magnésium cristallisé, si la chaleur de sa dissolution pour la solution diluée est de —36,3 kcal/mole.

6. La chaleur de combustion de la vapeur d'alcool propylique est égale à —493,3 kcal/mole.

Trouver la chaleur de combustion de l'alcool liquide, si sa chaleur de vaporisation constitue, d'après les données de divers chercheurs, 10 à 11,5 kcal/mole. Comparer le résultat avec la valeur tabulée égale à —482 kcal/mole.

7. Peut-on négliger la différence entre $(Q_p)_{273}$ et $(Q_V)_{273}$ pour la réaction

$$C + CO_2 = 2CO$$

si à $t = 0$ et sous $p = 1$ $V_{CO_2} = 22\,257$, $V_{CO} = 22\,404$ et

$$\rho_C = 2{,}255 \text{ g/ml}$$

et que les chaleurs de combustion du carbone et de l'oxyde de carbone soient respectivement égales à $-94{,}052 \pm 0{,}010$ et $-67{,}636 \pm \pm 0{,}029$ kcal/mole?

8. La chaleur de combustion du triméthyl-2,2,3-butane est de $1147{,}97 \pm 0{,}12$ kcal/mole.

En s'aidant des données citées dans l'énoncé de l'exemple 3 (p. 20), trouver la chaleur d'isomérisation du *n*-heptane liquide en triméthyl-2,2,3-butane liquide et comparer avec la valeur expérimentale de $\Delta H = -3{,}00 \pm 0{,}22$.

9. Les chaleurs de combustion du butène-1 et du *n*-butane valent respectivement —649,66 et —687,94 kcal/mole.

Déterminer la chaleur des réactions telles que

$$4C + 4H_2 = C_4H_8$$
$$4C + 5H_2 = C_4H_{10}$$
$$C_4H_8 + H_2 = C_4H_{10}$$

si les chaleurs de formation du dioxyde de carbone et de l'eau constituent respectivement —94,052 et —68,317 kcal/mole.

Evaluer la justesse des résultats dans le cas où les valeurs expérimentales sont les suivantes: $0{,}383 \pm 0{,}180$; —29,715; $-30{,}09 \pm \pm 0{,}10$ kcal/mole.

10. La chaleur de formation de l'aniline liquide ($C_6H_5NH_2$) est de 7,2 kcal/mole.

Calculer la chaleur de combustion de la vapeur d'aniline, si la chaleur de sa vaporisation est égale à 104,04 cal/g et que les

chaleurs de formation du dioxyde de carbone et de l'eau soient respectivement de —94,052 et de —68,317 kcal/mole.

11. Les effets thermiques des réactions suivantes:

$$CH_3 - CHOH - CHCl - COOH + 2KOH =$$
$$= CH_3 - \underset{\underset{O}{\diagdown\ \diagup}}{CH - CH} - COOK + KCl + 2H_2O$$

et

$$CH_3 - CHOH - CHCl - COOK + KOH =$$
$$= CH_3 - \underset{\underset{O}{\diagdown\ \diagup}}{CH - CH} - COOK + KCl + H_2O$$

constituent respectivement —14,701 et 0,522 kcal/mole.

Trouver la chaleur de neutralisation de l'acide chloroxybutyrique et la confronter avec la valeur expérimentale de $\Delta H = -14{,}096$.

12. Les chaleurs de dissolution de la potasse caustique, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium dans une très grande quantité d'eau (6 400 moles de H_2O) sont respectivement —12,872; —17,587 et 4,437 kcal/mole.

Déterminer les chaleurs de formation de ces solutions à partir de H_2O et des corps appropriés, si les chaleurs de formation de KOH, HCl et KCl constituent respectivement —102,02; —22,06 et —104,17 kcal/mole.

13. En s'aidant des résultats de la résolution du problème précédent, calculer la chaleur de neutralisation d'une solution de potasse caustique fortement diluée par l'acide chlorhydrique fortement dilué et comparer avec la valeur expérimentale (—13,75). Admettre la chaleur de formation de l'eau égale à —68,317 kcal/mole.

14. La dissolution de 1 mole de $CuSO_4$, de 1 mole de $CuSO_4 \cdot H_2O$ et de 1 mole de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dans 800 moles d'eau est suivie de dégagement de 15,90; 9,33 et d'absorption de 2,80 kcal de chaleur respectivement.

Calculer les chaleurs de réaction:

1) $CuSO_4 \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O$

2) $CuSO_4 \cdot H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$

3) $CuSO_4 \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O$

15. La chaleur de dissolution de 0,632 g de phénol dans 135,9 g de chloroforme vaut —0,021, tandis que la chaleur de dissolution de 1,569 g de phénol dans 148,69 g de chloroforme est de —0,041 kcal.

Déterminer (à raison de 1 mole de phénol) la chaleur de dilution de la deuxième solution avec le chloroforme jusqu'à la concentration de la première solution.

16. La chaleur de neutralisation de la solution contenant 1 mole de soude caustique par une solution contenant 1 mole d'acide nitrique est égale à —13,660 et par une solution renfermant 1 mole d'acide dichloracétique est de —14,830 kcal/mole.

Déterminer la chaleur de dissociation de l'acide dichloracétique.

17. En mettant en jeu les chaleurs de formation citées ci-dessous, trouver la chaleur de dissociation de l'acide acétique. La chaleur de formation de l'eau est admise égale à —68,317.

Corps	NaCl (aq)	HCl (aq)	NaOH (aq)
ΔH_{form}	—97,166	—39,687	—112,139
Corps	CH_3COONa (aq)		CH_3COOH (aq)
ΔH_{form}	—175,425		—117,5

18. A $t = 25$, les chaleurs de formation de l'ammoniac gazeux et liquide constituent respectivement —11,04 et —17,00 kcal/mole.

Evaluer la chaleur de dissolution de l'ammoniac liquide dans 200 mole d'eau, si la chaleur de dissolution de l'ammoniac gazeux dans une même quantité d'eau est de —8,35 kcal/mole.

19. L'effet thermique de réaction

$$SO_2\,(aq) + Cl_2(g) + 2H_2O(l) = H_2SO_4(aq) + 2HCl(aq)$$

à $t = 25$ est égal à —74,10 kcal/mole.

En utilisant les valeurs des chaleurs de formation de l'anhydride sulfureux (—70,97), de l'eau (—68,317) et du chlorure d'hydrogène (—22,06) et des chaleurs de dissolution de l'anhydride sulfureux, de l'acide sulfurique et du chlorure d'hydrogène dans une solution fortement diluée (—8,56; —22,05 et —17,627 kcal/mole respectivement), trouver la chaleur de formation de l'acide sulfurique. Comparer le résultat avec la valeur tabulée de $\Delta H = -193{,}75$.

20. Considérant que la chaleur de formation de l'ion hydrogène à partir de l'hydrogène gazeux est nulle, trouver la chaleur de formation de l'ion OH^- d'après la réaction

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}O_2 = OH^-\,(aq)$$

si la chaleur de formation de l'eau est —68,317 kcal/mole et que la chaleur de sa dissociation en ions soit égale à 14,017 kcal/mole.

21. La chaleur de formation de la soude caustique vaut — 101,96, les chaleurs de dissolution de la soude caustique et de l'oxyde de sodium dans une très grande quantité d'eau sont respectivement égales à —10,141 et —56,3 kcal/mole.

Calculer la chaleur de formation de l'oxyde de sodium, la chaleur de formation de l'eau étant —68,317 kcal/mole. Confronter le résultat obtenu avec la valeur tabulée de $\Delta H = -99{,}45$.

22. Evaluer l'effet thermique de réaction

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$

pour les effets thermiques des réactions suivantes:

1) $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O\,(l)$ ..... $\Delta H_1 = -212{,}79$

2) $CH_3Cl + \frac{3}{2}O_2 = CO_2 + H_2O\,(l) + HCl$ ... $\Delta H_2 = -164{,}0$

3) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O\,(l)$ ..... $\Delta H_3 = -68{,}317$

4) $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$ ..... $\Delta H_4 = -22{,}06$

23. En se basant sur les données suivantes, déterminer 1) la chaleur de formation et 2) la chaleur de combustion de l'éthylène:

1) $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ ..... $\Delta H_1 = -32{,}732$

2) $C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 = 2CO_2 + 3H_2O\,(l)$ ... $\Delta H_2 = -372{,}81$

3) $C + O_2 = CO_2$ ..... $\Delta H_3 = -94{,}052$

4) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O\,(l)$ ..... $\Delta H_4 = -68{,}317$

24. Les chaleurs de formation hypothétiques au zéro absolu ΔH_0° du butène-1 et du *n*-butane en état standard sont respectivement égales à 5,49 et —23,25 kcal/mole. Les enthalpies standard du butène-1, de l'hydrogène et du *n*-butane, comptées à partir du zéro absolu, $H_{400}^\circ - H_0^\circ$ sont respectivement de 6,69; 2,731 et 7,43 kcal/mole.

Calculer l'effet thermique de l'hydrogénation du butène-1

$$C_4H_8 + H_2 = n\text{-}C_4H_{10}$$

et comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $\Delta H = -30{,}341$.

25. En ajoutant une solution contenant 1 Eq-g de soude caustique à une solution fortement diluée contenant 1 Eq-g d'acide nitrique et 1 Eq-g d'acide dichloracétique, on voit se dégager 13,96 kcal de chaleur.

Dans quelle proportion obtiendra-t-on le nitrate de sodium et le dichloracétate de sodium? Se servir des données imposées dans l'énoncé du problème 16.

26. Quelle quantité de chaleur sera-t-elle dégagée au cours du processus de concentration de 100 kg d'une solution à 40,5% d'acide sulfurique par l'acide sulfurique fumant à 29% (% de SO_3 libre) jusqu'à 96,1% d'acide sulfurique, les chaleurs de formation des

solutions mentionnées étant respectivement —3,60, —9,40 et —10,000 kcal/mole?

27. En soufflant par le coke un mélange air + vapeur d'eau, on déclenche les réactions:

$$C+\frac{1}{2}O_2=CO \quad \text{et} \quad C+H_2O\,(v)=CO+H_2$$

Déterminer

1) le débit d'air pour un volume de vapeur, assurant le caractère isotherme de la transformation;

2) comment ce rapport changera si l'on admet que 10% de la chaleur dégagée sont perdus.

Les chaleurs de formation de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau sont admises égales à —26,416 et —57,798 kcal/mole.

2. Régularités thermochimiques

La chaleur de formation du corps gazeux à partir de corps simples peut être calculée d'après l'équation

$$\Delta H=\sum (n_i\,\varepsilon_i)_{\text{init}}+\sum s_i\,(Q_{\text{subl}})_i-\sum (n_i\varepsilon_i)_{\text{fin}} \qquad \text{(II.1)}$$

où n_i et ε_i sont le nombre de liaisons d'une forme donnée et l'énergie de rupture de la liaison qui leur correspond; s_i et $(Q_{\text{subl}})_i$, le nombre d'atomes d'éléments cristallisés et les chaleurs de sublimation qui leur correspondent.

Les indices «init» et «fin» signifient respectivement les corps initiaux et les corps finals.

Les chaleurs de formation des composés minéraux en état cristallin peuvent être calculées en mettant en jeu la *règle de Kapoustinski* selon laquelle ΔH_{form} de la combinaison d'un élément quelconque avec d'autres éléments de la même série ou du même sous-groupe du tableau de Mendéléev, rapporté à 1 Eq-g, est la fonction linéaire du logarithme du nombre atomique de cet élément. L'équation

$$\frac{\Delta H_{\text{form}}}{w}\approx a\ln Z+b \qquad \text{(II.2)}$$

obéit à cette règle, où w est la valence; a et b, les constantes empiriques; Z, le nombre atomique.

Pour le calcul *des chaleurs de formation des composés organiques* (à l'état du gaz parfait), on peut utiliser la méthode empirique proposée par Anderson, Bayer et Watson, qui consiste à faire la somme des corrections attribuées à des groupes et liaisons déterminés, compte tenu des chaleurs de formation des principaux groupes. Ces corrections figurent dans l'*Appendice II*.

Les *chaleurs de combustion* peuvent être déterminées à l'aide de la *formule de Konovalov*

$$\Delta H_{\text{comb}} = -(48{,}80\,m + 10{,}5\,n + x) \qquad \text{(II.3)}$$

où m est le nombre d'atomes d'oxygène nécessaire à la combustion complète d'un composé donné ; n, le nombre de moles d'eau en voie de formation ; x, la correction, constante pour les composés d'une même série homologue.

Pour les composés liquides, on utilise la *formule de Kharrash*

$$\Delta H_{\text{comb}} = -26{,}05\,(4\text{C} + \text{H} - p) + \sum k_i \Delta_i \qquad \text{(II.4)}$$

où C est le nombre d'atomes de carbone ; H, le nombre d'atomes d'hydrogène ; p, le nombre d'électrons déplacés partiellement ; k_i et Δ_i, le nombre de substituants identiques et les corrections thermiques propres à eux.

Les régularités énumérées, de même que les autres, différant l'une de l'autre par telle ou telle exactitude et l'englobement du nombre de corps, ne sont pas impeccables, c'est-à-dire qu'elles peuvent servir uniquement à l'évaluation approchée des valeurs calculées.

Exemples

1. Calculer la chaleur de réaction

$$C_2H_4 + H_2O\,(v) = C_2H_5OH\,(g)$$

pour $\varepsilon_{C-H} = 85{,}6$; $\varepsilon_{C-C} = 101{,}2$; $\varepsilon_{O-H} = 110$; $\varepsilon_{C-C} = 62{,}8$; $\varepsilon_{C-O} = 75$.

Comparer le résultat avec celui trouvé à partir des chaleurs de formation, si $(\Delta H_{\text{form}})^{g}_{C_2H_4} = 12{,}56$, $(\Delta H_{\text{form}})^{v}_{H_2O} = -57{,}801$ et $(\Delta H_{\text{form}})^{g}_{C_2H_5OH} = -56{,}51$.

Solution. En vertu de (II.1)

$$\Delta H = (4\varepsilon_{C-H} + \varepsilon_{C=C} + 2\varepsilon_{O-H}) - (5\varepsilon_{C-H} + \varepsilon_{C-C} + \varepsilon_{C-O} + \varepsilon_{O-H}) = (4 \cdot 85{,}6 + 101{,}2 + 2 \cdot 110) - (5 \cdot 85{,}6 + 62{,}8 + 75 + 110) = -12{,}2$$

Cette même valeur peut être trouvée, conformément à la loi de Hess, à partir des chaleurs de formation :

$$\Delta H = -56{,}51 - [12{,}56 + (-57{,}801)] = -11{,}27$$

Le résultat du calcul à partir des énergies de liaison diffère de la valeur précise de 0,93 kcal/mole (8,3%).

2. Les chaleurs de formation du chlorure de sodium, du chlorure de magnésium et du chlorure d'aluminium sont respectivement égales à —98,33, —153,3 et —166,8 kcal/mole.

Déterminer la chaleur de formation du chlorure de silicium (en état cristallin) et comparer avec la valeur tabulée de $\Delta H = -151{,}9$.

Solution. Le calcul peut être fait de façon analytique ou graphique. Mettons en jeu le deuxième procédé ; pour ce faire, conformément à l'équation (II.2), on construit le diagramme en coordonnées $\Delta H_{form}/w$ et lg Z (fig. 3). Par extrapolation on obtient :

$$-\frac{(\Delta H_{form})^c_{SiCl_4}}{4} \approx 36{,}5$$

Donc,

$$(\Delta H_{form})^c_{SiCl_4} \approx -146$$

ce qui diffère de la valeur tabulée de 5,9 kcal/mole (3,9%).

Prolongeant la droite, on peut aisément estimer les chaleurs de formation de PCl_5 et SCl_6 (en état cristallin).

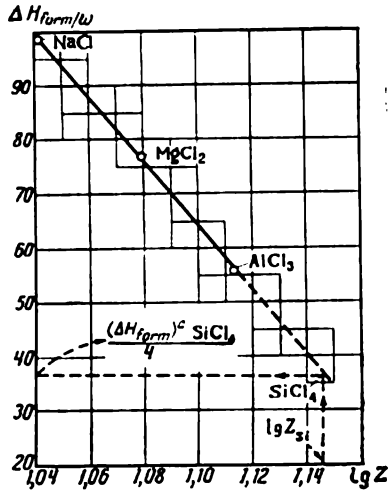


Fig. 3

3. Trouver les chaleurs de formation 1) du chlorure d'éthyle gazeux et 2) de CH_2FCH_2OH (g) et les comparer avec les valeurs tabulées, égales à —25,3 et —96,6 kcal/mole.

Solution. Les composés pour lesquels il est indispensable de calculer ΔH_{form} seront obtenus de façon artificielle à partir du réactif primaire ; après avoir additionné les corrections correspondantes (cf. *Appendice II*), on trouvera la valeur cherchée :

	ΔH, kcal/mole	
1. Corps initial (CH_4)	—17,89	(*Tableau A*)
Substitution primaire de H par CH_3	—2,50	(*Tableau B*)
Substitution secondaire de H par CH_3	—4,75	(*Tableau C*)
Substitution de CH_3 par le chlore	0	(*Tableau D*)
$\Delta H_1 =$	—25,14	
2. Corps initial (CH_4)	—17,9	(*Tableau A*)
Substitution primaire de H par CH_3	—2,50	(*Tableau B*)
Substitution secondaire de H par CH_3		
(*A*) (*B*)		
1 1	—4,75	(*Tableau C*)
1 2	—4,92	
Substitution de CH_3 par le fluor	—35,00	(*Tableau D*)
Substitution de CH_3 par l'hydroxyle	—32,70	
$\Delta H_2 =$	—97,77	

Les valeurs obtenues diffèrent des valeurs tabulées respectivement de 0,16 (0,6%) et 1,17 kcal/mole (1,2%).

4. Calculer à l'aide de l'équation (II.4) la chaleur de combustion du chlorobenzène et la comparer avec la valeur expérimentale —735,20 kcal/mole ± 0,2 obtenue à volume constant, si la correction thermique pour le chlore dans le cas des composés aromatiques est égale à —6,5 kcal/mole.

Solution. Selon l'équation (II.4)

$$\Delta H_{\text{comb}} = -26{,}05\ (4\cdot 6 + 1\cdot 5 - 1) + (-6{,}5) = -735{,}9$$

En considérant que pour la réaction

$$C_6H_5Cl\,(l) + 7O_2 = 6CO_2 + 2H_2O\,(l) + HCl\,(aq)$$

$$\Delta H_{\text{comb}} \approx \Delta U_{\text{comb}} + \frac{(6-7)\cdot 1{,}987\cdot 298{,}2}{1\,000}$$

on obtient:

$$\Delta U_{\text{comb}} \approx -735{,}9 + 0{,}6 = -735{,}3$$

ce qui coïncide avec la valeur expérimentale dans les limites de l'erreur d'expérience.

Problèmes

1. Calculer à partir des énergies de liaison la chaleur de la réaction

$$2C + 3H_2 = C_2H_6$$

si la chaleur de sublimation du carbone est 125 kcal/atome-g, $\varepsilon_{H-H} = 102{,}6$; $\varepsilon_{C-H} = 85{,}6$ et $\varepsilon_{C-C} = 62{,}8$.

Comparer le résultat avec la valeur la plus incontestable de $\Delta H = -20{,}236$.

2. Conformément à la *règle de Berkenheim* (1922), ΔH_{form} de la combinaison d'un élément avec un autre, rapportée à 1 Eq-g, est approximativement égale à la moyenne arithmétique de ΔH_{form} des combinaisons des éléments voisins avec ce même deuxième élément, rapportées aussi à 1 Eq-g. Vérifier cette règle pour l'acide silicique pour le cas où les chaleurs de formation de l'oxyde d'aluminium et de l'anhydride phosphorique sont respectivement —393,3 et —360,0 kcal/mole.

Comparer le résultat obtenu avec la valeur tabulée de $\Delta H = -205{,}6$.

3. Les chaleurs de formation du bromure de sodium et du bromure de magnésium constituent respectivement —86,73 et —123,9 kcal/mole.

Calculer $(\Delta H_{form})_{AlBr_3}$. Confronter le résultat avec la valeur tabulée —123,0.

4. En se servant des données figurant dans l'*Appendice II*, calculer les chaleurs de formation du méthylacétylène gazeux et du diméthylhexane-2,3 gazeux.

Comparer les résultats avec les valeurs tabulées qui sont respectivement égales à 46,017 et —52,13 kcal/mole.

5. Trouver à l'aide des données figurant dans l'*Appendice II* la chaleur de formation de l'hydrate de chloral gazeux $[CCl_3CH(OH)_2]$.

Confronter le résultat avec la valeur tabulée de $\Delta H = -103,6$.

6. En se servant de la formule de Konovalov, calculer le pouvoir thermique du propane, si pour les hydrocarbures saturés $x = 0$.

Confronter le résultat avec la valeur tabulée de $\Delta H = -530,57$.

7. Trouver la chaleur de combustion de l'acétate d'éthyle si la correction thermique pour la liaison dans les esters aliphathiques constitue —16,5 kcal/mole.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $\Delta H = -538,5$.

8. Pour calculer les chaleurs de combustion des hydrocarbures liquides (saturés et non saturés, naphtènes, composés aromatiques, y compris les polycondensés), on établit l'équation suivante:

$$-\Delta H_{comb} = 104,2\, n_C + 26,05\, n_H + 13,0\, n_{=} + 46,1\, n_{\equiv} + 6,5\, n_{=n} - 3,5\, n_{Ar-Al} - 6,5\, n_{Ar-Ar}$$

où n_C est le nombre d'atomes de carbone dans la molécule ; n_H, le nombre d'atomes d'hydrogène ; $n_{=}$, le nombre de liaisons doubles dans la molécule d'oléfines ou dans les chaînes latérales pour les composés condensés ; $n_{\equiv}$, le nombre de liaisons triples dans les molécules d'hydrocarbures de la série acétylénique ; $n_{=n}$, le nombre de liaisons doubles dans le noyau pour les naphtènes ; n_{Ar-Al}, le nombre de liaisons entre les aryles et les alcoyles ; n_{Ar-Ar}, le nombre de liaisons entre les aryles.

Lors des calculs pour les hydrocarbures aromatiques polycondensés n_{Ar-Ar} est égal au nombre de noyaux aromatiques moins une unité multiplié par deux ; par exemple

pour le naphtalène . . . . . $n_{Ar-Ar} = 2$
pour le phénanthrène . . . . . $n_{Ar-Ar} = 4$
pour le chrysène . . . . . $n_{Ar-Ar} = 6$, etc.

Calculer la chaleur de combustion du naphtalène cristallisé pour $\Delta H_{fus} = 4,6$.

La valeur expérimentale varie dans les limites de (—1230,4) à (—1232,4).

3. Capacité thermique et enthalpie

La relation

$$\overline{C}_p \equiv \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} \tag{II.5}$$

s'appelle *capacité thermique moyenne* à pression constante (isobare) dans un intervalle donné de température, si la température dans le système varie d'une manière isobare de T_1 à T_2 au compte de l'obtention ou du report de chaleur ΔH et s'il n'y a ni transition de phase, ni changement de composition. La capacité thermique moyenne est liée à la capacité thermique réelle

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{II.6}$$

par la relation

$$\overline{C}_p = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \tag{II.7}$$

La dépendance de C_p par rapport à T est généralement traduite par les équations telles que

$$C_p = a + bT + cT^2 \tag{II.8}$$

ou

$$C_p = a' + b'T + \frac{c'}{T^2} \tag{II.9}$$

où a, b. . . sont les coefficients empiriques ($c' < 0$).

La variation d'enthalpie, due à la variation de température de 0 °K à T, est déterminée en se fondant sur la dépendance des capacités thermiques et des chaleurs de transitions de phase par rapport à la température et en mettant en jeu l'équation

$$H_T - H_0 = \sum \int (C_p)_i \, dT + \sum \Delta H_i \tag{II.10}$$

Les intégrales sont définies graphiquement, tandis que la partie de la première intégrale englobant l'intervalle de température à partir de 0 °K jusqu'à la température au-dessous de laquelle on ne dispose pas de données expérimentales, peut être déduite par interpolation ou respectivement à partir des équations (II.17-II.19) ; si la température du corps dans les limites d'une phase donnée varie de T_1 à T_2, alors

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT = \overline{C}_p (T_2 - T_1) \tag{II.10a}$$

Si le calcul est fait en mettant en jeu les données spectroscopiques, on aura alors pour les *gaz parfaits*:

$$C_p = \frac{5}{2} R + \frac{N_A}{kT^2} \left[\frac{\sum \varepsilon_i^2 g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} - \left(\frac{\sum \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \right)^2 \right] \tag{II.11}$$

et

$$H-H_0=\frac{5}{2}RT+N_A\frac{\sum \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \qquad \text{(II.12)}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro; k, la constante de Boltzmann; ε_i, l'énergie des molécules à l'i-ième niveau; g_i, le poids statistique.

Dans la plupart des cas, aux températures ordinaires et hautes il est possible d'utiliser les équations suivantes, permettant de faire le calcul sans qu'on dispose de données se rapportant aux niveaux énergétiques:

$$C_p=\frac{m}{2}R+R\sum^{i}\left(\frac{\Theta_i}{T}\right)^2\frac{e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T}-1)^2} \qquad \text{(II.13)}$$

$$H-H_0=\frac{m}{2}RT+RT\sum^{i}\frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T}-1} \qquad \text{(II.14)}$$

Pour les molécules diatomiques et les molécules polyatomiques linéaires $m=7$, $i=3n-5$, tandis que pour les molécules polyatomiques non linéaires $m=8$, $i=3n-6$; n est le nombre d'atomes dans la molécule. La température caractéristique Θ_i est égale à

$$\Theta_i=\frac{hc}{k}.\nu_i=1{,}4384\,\nu_i \qquad \text{(II.15)}$$

où ν_i est la fréquence des oscillations exprimée en cm^{-1}.

Les termes incluant $\sum\varphi\,(\Theta_i/T)$ peuvent être déterminés directement d'après les tables des fonctions d'Einstein qui donnent les valeurs des grandeurs correspondantes pour un degré de liberté (cf. *Appendice III*).

Si les fréquences des oscillations sont inconnues, on pourra obtenir pour les molécules non complexes des résultats satisfaisants à l'aide de l'*équation de Dobratz*:

$$C_p=4R+\frac{aR}{2}+\sum q_i E_{\gamma_i}+\frac{3n-6-a-\Sigma q_i}{\Sigma q_i}\sum q_i E_{\delta_i} \qquad \text{(II.16)}$$

où a est le nombre de liaisons admettant la rotation libre; $\sum q_i$, le nombre de liaisons de valence dans la molécule; n, le nombre d'atomes dans la molécule; E_{γ_i} et E_{δ_i}, les fonctions d'Einstein pour une liaison donnée avec les fréquences caractéristiques des oscillations γ_i et δ_i. (Les valeurs de γ_i et δ_i pour les diverses liaisons figurent dans l'*Appendice IV* et les valeurs de E, dans l'*Appendice III*.)

Pour calculer la capacité thermique des gaz en cas d'absence de données expérimentales quelconques, on pourra se servir de la méthode empirique qui consiste à faire la somme des corrections

attribuées aux groupes atomiques et liaisons déterminés (cf. *Appendice II*) *). La capacité thermique des *corps cristallisés* aux basses températures est calculée pour les structures unidimensionnelles (corps polymères linéaires) d'après l'*équation de Tarassov* telle que

$$C_V = C_1 = 19{,}64\,\frac{T}{\Theta_1} \qquad \text{(II.17)}$$

pour les structures bidimensionnelles à l'aide de l'*équation de Tarassov* telle que

$$C_V = C_2 = 43{,}27\left(\frac{T}{\Theta_2}\right)^2 \qquad \text{(II.18)}$$

et pour les réseaux cristallins tridimensionnels d'après l'*équation de Debye*

$$C_V = C_3 = 464{,}5\left(\frac{T}{\Theta_3}\right)^3 \qquad \text{(II.19)}$$

Les valeurs des fonctions de Tarassov (C_1, C_2) et de Debye (C_3) figurent dans l'*Appendice V*.

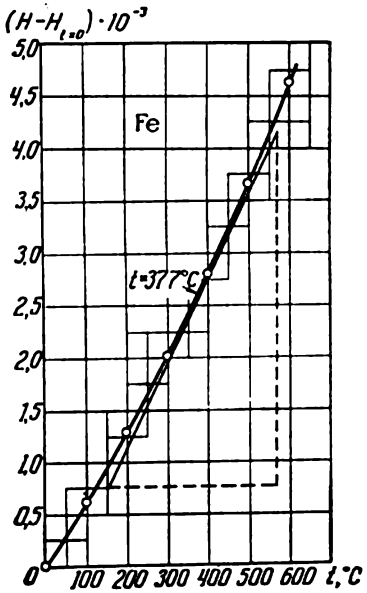


Fig. 4

Exemples

1. La relation entre l'enthalpie du fer et la température est exprimée par les données expérimentales suivantes:

t, °C	100	200	300	400	500	600
$H - H_{t=0}$, cal/atome-g	615	1 285	2 015	2 800	3 655	4 620

Déterminer graphiquement C_p à $T = 650$; comparer le résultat avec les valeurs expérimentales si l'on sait que

$$(C_p)_{623} = 7{,}82 \quad \text{et} \quad (C_p)_{673} = 8{,}15$$

Solution. On construit le diagramme $H - H_{t=0} = \varphi(t)$ (fig. 4) et l'on trace une tangente à la courbe au point pour lequel $t = 377$. Alors en vertu de (II.6)

$$(C_p)_{650} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{650} \approx \frac{4\,160 - 760}{570 - 150} = 8{,}10$$

L'interpolation linéaire suivant les valeurs de C_p imposées dans l'énoncé fournit:

$$(C_p)_{650} = 7{,}82 + \frac{8{,}15 - 7{,}82}{50}\cdot 27 = 8{,}00$$

ce qui diffère de 1,3% de la valeur trouvée.

*) Le calcul de la capacité thermique des gaz réels sera envisagé aux *Chapitres IV* et *VI*.

2. La dépendance de la capacité thermique molaire de l'acétylène par rapport à la température est exprimée par les données expérimentales suivantes:

T	300	400	500	600	700	800	900	1 000
C_p	9,91	11,07	12,13	13,04	13,82	14,51	15,10	15,63

1) trouver à l'aide de la méthode des moindres carrés l'équation $C_p = \varphi(T)$ du type (II.8);

2) vérifier l'exactitude de l'équation déduite.

Solution. 1. Le calcul consiste à déterminer les coefficients a, b et c de l'équation (II.8) par l'intermédiaire de la résolution du système d'équations:

$$\sum y = na + b\sum x + c\sum x^2$$
$$\sum xy = a\sum x + b\sum x^2 + c\sum x^3$$
$$\sum x^2y = a\sum x^2 + b\sum x^3 + c\sum x^4$$

où n est le nombre des mesures.

Pour ne pas opérer avec de très grands nombres, on introduit en qualité d'argument

$$x = \frac{T-300}{100}$$

Les quantités x, x^2, x^3, x^4, xy et x^2y requises pour le calcul de y (C_p) sont réunies dans le *Tableau 1*.

Ensuite on établit le système d'équations:

$$105{,}21 = 8a + 28b + 140c \quad \text{(a)}$$
$$402{,}29 = 28a + 140b + 784c \quad \text{(b)}$$
$$2\,070{,}29 = 140a + 784b + 4\,676c \quad \text{(c)}$$

Eliminant a entre les équations (a) et (b), on trouve que

$$68{,}11 = 84b + 588c \quad \text{(d)}$$

Tableau 1

T	y	x	x^2	x^3	x^4	xy	x^2y
300	9,91	0	0	0	0	0	0
400	11,07	1	1	1	1	11,07	11,07
500	12,13	2	4	8	16	24,26	48,52
600	13,04	3	9	27	81	39,12	117,36
700	13,82	4	16	64	256	55,28	221,12
800	14,51	5	25	125	625	72,55	362,75
900	15,10	6	36	216	1296	90,60	543,60
1000	15,63	7	49	343	2401	109,41	765,87
Somme	105,21	28	140	784	4676	402,29	2070,29

Eliminant a entre les équations (a) et (c), on obtient :

$$458{,}23 = 588b + 4\,452c \qquad \text{(e)}$$

Des équations (d) et (e) on tire

$$c = -0{,}0552$$

Ensuite on trouve successivement que

$$b = 1{,}197 \quad \text{et} \quad a = 9{,}928$$

d'où

$$C_p = 9{,}928 + 1{,}197\,\frac{T-300}{100} - 0{,}0552\left(\frac{T-300}{100}\right)^2$$

ou définitivement

$$C_p = 5{,}84 + 15{,}28\cdot 10^{-3}\cdot T - 5{,}52\cdot 10^{-6}\cdot T^2$$

2. On compare ci-après les valeurs de C_p expérimentales et calculées :

T	300	400	500	600	700	800	900	1 000
C_p (expér.) . . .	9,91	11,07	12,13	13,04	13,82	14,51	15,10	15,63
C_p (calcul.) . . .	9,93	11,07	12,10	13,02	13,83	14,53	15,12	15,60

La divergence ne dépasse pas 0,25%.

3. Trouver la dépense de chaleur pour le chauffage de 1 kg de $CdCl_2$ (c) de 298 à 800 °K lorsque la capacité thermique molaire du chlorure de cadmium peut être exprimée par

$$C_p = 14{,}64 + 9{,}60\cdot 10^{-3}\cdot T$$

Solution. Conformément à l'équation (II.10a)

$$H_{800} - H_{298} = \int_{298}^{800} (14{,}64 + 9{,}60\cdot 10^{-3}\cdot T)\,dT = 9\,990$$

Pour le chauffage de 1 kg de $CdCl_2$, il faut donc

$$\frac{9\,990\cdot 1\,000}{183{,}32\cdot 1\,000} = 54{,}5 \text{ kcal}$$

4. Démontrer que si la dépendance de l'enthalpie par rapport à la température se traduit par

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + \frac{c}{T} + d \qquad \text{(a)}$$

on pourra alors mettre cette équation sous la forme

$$\frac{[(H_T - H_{298}) - (C_p)_{298}(T-298{,}2)]\,T}{(T-298{,}2)^2} = bT + \frac{c}{298{,}2^2} \qquad \text{(a')}$$

permettant de trouver les constantes a, b, c et d de façon graphique d'après les valeurs de H_{T_1}, H_{T_2} et $(C_p)_{298}$.

Solution. Etablissons le système d'équations:

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + \frac{c}{T} + d \qquad \text{(a)}$$

$$(C_p)_{298} = a + 2 \cdot 298{,}2 \cdot b - \frac{c}{298{,}2^2} \qquad \text{(b)}$$

$$0 = 298{,}2 \cdot a + (298{,}2)^2 b - \frac{c}{298{,}2} + d \qquad \text{(c)}$$

Multipliant l'équation (b) par 298,2 et en y soustrayant l'équation (c), on trouve:

$$298{,}2 \cdot (C_p)_{298} = (298{,}2)^2 b - \frac{2c}{298{,}2} - d \qquad \text{(d)}$$

Substituant dans l'équation (a) les valeurs de d de l'équation (d) et la valeur de a de l'équation (b), on obtient:

$$H_T - H_{298} = \left[(C_p)_{298} - 596{,}4\, b + \frac{c}{298{,}2^2}\right] T + bT^2 +$$
$$+ \frac{c}{T} + \left[298{,}2^2 b - 298{,}2 \cdot (C_p)_{298} - \frac{2c}{298{,}2}\right]$$

d'où, après la transformation, on aura:

$$H_T - H_{298} = (T - 298{,}2)^2 b + \frac{(T - 298{,}2)^2 \cdot c}{298{,}2^2\, T} + (C_p)_{298}\,(T - 298{,}2)$$

ou après la multiplication par

$$\frac{T}{(T - 298{,}2)^2}$$

on obtiendra l'équation cherchée, qui permet de déduire par différentiation l'équation $C_p = \varphi\,(T)$ du type (II.9).

Symbolisons le premier membre de l'équation (a') par Δ et construisons le diagramme $\Delta = \varphi\,(T)$ dont les points doivent être portés sur la droite. L'inclinaison de cette droite est égale au coefficient b et le tronçon de l'ordonnée y_0 coupé par elle est de

$$\frac{c}{298{,}2^2}$$

Alors en vertu des équations (a) et (d)

$$a = (C_p)_{298} - 2 \cdot 298{,}2b + y_0$$

et

$$d = (298{,}2)^2 b - 298{,}2 \cdot (C_p)_{298} - 2 \cdot 298{,}2 \cdot y_0$$

5. A l'aide de la relation, obtenue dans l'exemple 4, établir l'équation pour le calcul de l'enthalpie et de la capacité thermique du fer, si pour lui $(C_p)_{298} = 6{,}03$.

Faire le calcul d'après les données suivantes:

T	400	500	600	700	800	900
$H_T - H_0$	640	1 310	2 050	2 860	3 720	4 680

Solution. A l'aide des valeurs de $H_T - H_0$ citées dans l'énoncé, déterminons les grandeurs $H_T - H_{298}$; ensuite calculons Δ:

$$\Delta = \frac{[(H_T - H_{298}) - (C_p)_{298}(T - 298,2)]\,T}{(T - 298,2)^2} = bT + \frac{c}{298,2^2}$$

à toutes les températures imposées dans la condition

T	400	500	600	700	800	900
Δ	0,957	1,127	1,507	1,889	2,200	2,608

Ensuite on construit le diagramme $\Delta = \varphi(T)$ (fig. 5). En se référant au diagramme, on détermine l'inclinaison de la droite:

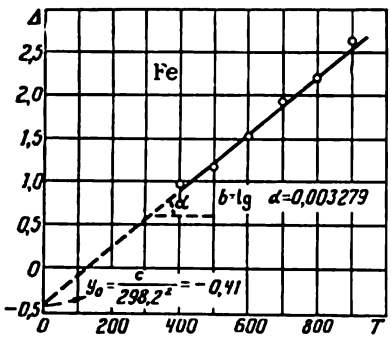


Fig. 5

$$b = \operatorname{tg}\alpha = \frac{4,0 \cdot 0,5}{6,1 \cdot 100} = \frac{2}{6\,100} = 0,003279$$

et le tronçon coupé sur l'axe des ordonnées

$$y_0 = \frac{c}{298,2^2} = -0,41$$

et

$$c = -0,41\,(298,2)^2 = -36\,460$$

Alors

$$a = (C_p)_{298} - 2 \cdot 298,2b + \frac{c}{298,2^2} =$$
$$= 6,03 - 596,4 \cdot 0,003279 + (-0,41) = 3,66$$

et

$$d = (298,2)^2 b - 298,2\,(C_p)_{298} - 2 \cdot 298,2 \cdot \frac{c}{298,2^2} =$$
$$= 298,2^2 \cdot 0,003279 - 298,2 \cdot 6,03 - 2 \cdot 298,2\,(-0,41) = -1\,262$$

La dépendance de l'enthalpie du fer vis-à-vis de la température dans l'intervalle de 298,2 à 900 °K est alors exprimée par

$$H_T - H_{298} = 3,66T + 3,279 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{0,3646 \cdot 10^5}{T} - 1\,262$$

La dépendance de C_p vis-à-vis de T est obtenue par la dérivation de cette équation par rapport à T

$$C_p = 3,66 - 6,558 \cdot 10^{-3}T + \frac{0,3646 \cdot 10^5}{T^2}$$

6. En tenant compte de la répartition d'énergie (en nombres d'onde) citée au *Tableau 2*, calculer à l'aide des équations (II.11) et (II.12) la capacité thermique et l'enthalpie de l'oxyde de carbone à $t = 25$.

Tableau 2

Fréquence des oscillations ν_i, cm^{-1}	Poids statistique g_i	Fréquence des oscillations ν_i, cm^{-1}	Poids statistique g_i	Fréquence des oscillations ν_i, cm^{-1}	Poids statistique g_i	Fréquence des oscillations ν_i, cm^{-1}	Poids statistique g_i
0,0	1	243,2	23	931,1	45	1940	65
3,686	3	287,4	25	1016	47	2061	67
11,06	5	335,2	27	1104	49	2185	69
22,12	7	386,8	29	1196	51	2313	71
36,86	9	442,0	31	1291	53	2445	73
55,28	11	500,0	33	1390	55	2580	75
77,40	13	563,5	35	1493	57	2719	77
103,2	15	629,7	37	1599	59	2862	79
132,7	17	699,6	39	1709	61	3008	81
165,8	19	773,1	41	1823	63	3158	83
202,7	21	850,3	43				

Solution. Convertissons en énergies (erg par molécule) les valeurs des fréquences des oscillations exprimées en nombres d'onde et citées dans l'énoncé. Ensuite calculons pour chaque niveau

$$g_i e^{-\varepsilon_i/298,2}, \quad \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/298,2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_i^2 g_i e^{-\varepsilon_i/298,2}$$

ce qui donne la possibilité de trouver les sommes

$$\sum g_i e^{-\varepsilon_i/298,2}, \quad \sum \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/298,2} \quad \text{et} \quad \sum \varepsilon_i^2 g_i e^{-\varepsilon_i/298,2}$$

Toutes les valeurs figurent dans le *Tableau 3*.

En se basant sur les résultats obtenus, déterminer à l'aide de l'équation (II.11)

$$(C_p)_{298} = \frac{5}{2}\cdot 1,987 + \frac{6,023\cdot 10^{23}}{(4,185\cdot 10^7)\,(1,38\cdot 10^{-16})\,298,2^2}\times$$

$$\times\left[\frac{37,80\cdot 10^{-26}}{113,31} - \left(\frac{46,19\cdot 10^{-13}}{113,31}\right)^2\right] = 4,968 + 1,963 = 6,931$$

et de l'équation (II.12)

$$H_{298} - H_0 = \frac{5}{2}\cdot 1,987\cdot 298,2 + 6,023\cdot 10^{23}\,\frac{46,19\cdot 10^{-13}}{(4,185\cdot 10^7)\,113,31} = 2\,068$$

$\left(\frac{1}{4,185\cdot 10^7}\right.$ est le facteur de conversion de erg en cal$\left.\right)$.

Vérification. $H_{298} - H_0 = 6,931\cdot 298,2 = 2\,067$.

Tableau 3

$\varepsilon_i = hc\nu_i = 1{,}9653 \cdot 10^{-16}\nu_i$	$g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{298{,}2}}$	$\varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{298{,}2}} \cdot 10^{-13}$	$\varepsilon_i^2 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{298{,}2}} \cdot 10^{-26}$
0,0	1,000	0,0	0,000
$7{,}244 \cdot 10^{-16}$	2,947	0,021	0,000
$2{,}174 \cdot 10^{-15}$	4,741	0,103	0,002
$4{,}347 \cdot 10^{-15}$	6,294	0,274	0,012
$7{,}244 \cdot 10^{-15}$	7,539	0,546	0,040
$1{,}086 \cdot 10^{-14}$	8,435	0,916	0,100
$1{,}521 \cdot 10^{-14}$	8,962	1,363	0,207
$2{,}028 \cdot 10^{-14}$	9,136	1,853	0,376
$2{,}608 \cdot 10^{-14}$	8,983	2,343	0,611
$3{,}258 \cdot 10^{-14}$	8,565	2,790	0,909
$3{,}984 \cdot 10^{-14}$	7,928	3,158	1,258
$4{,}780 \cdot 10^{-14}$	7,146	3,415	1,632
$5{,}648 \cdot 10^{-14}$	6,282	3,548	2,004
$6{,}588 \cdot 10^{-14}$	5,392	3,553	2,341
$7{,}602 \cdot 10^{-14}$	4,518	3,435	2,611
$8{,}687 \cdot 10^{-14}$	3,704	3,218	2,795
$9{,}844 \cdot 10^{-14}$	2,972	2,926	2,880
$1{,}107 \cdot 10^{-13}$	2,336	2,586	2,863
$1{,}238 \cdot 10^{-13}$	1,793	2,171	2,688
$1{,}375 \cdot 10^{-13}$	1,352	1,859	2,556
$1{,}519 \cdot 10^{-13}$	1,000	1,518	2,306
$1{,}671 \cdot 10^{-13}$	0,723	1,208	2,019
$1{,}830 \cdot 10^{-13}$	0,513	0,939	1,718
$1{,}997 \cdot 10^{-13}$	0,356	0,711	1,420
$2{,}170 \cdot 10^{-13}$	0,243	0,527	1,144
$2{,}350 \cdot 10^{-13}$	0,163	0,383	0,900
$2{,}537 \cdot 10^{-13}$	0,107	0,272	0,690
$2{,}732 \cdot 10^{-13}$	0,069	0,189	0,516
$2{,}934 \cdot 10^{-13}$	0,044	0,128	0,375
$3{,}143 \cdot 10^{-13}$	0,027	0,085	0,267
$3{,}359 \cdot 10^{-13}$	0,017	0,056	0,188
$3{,}583 \cdot 10^{-13}$	0,010	0,035	0,125
$3{,}813 \cdot 10^{-13}$	0,006	0,022	0,084
$4{,}050 \cdot 10^{-13}$	0,003	0,014	0,057
$4{,}294 \cdot 10^{-13}$	0,002	0,008	0,034
$4{,}546 \cdot 10^{-13}$	0,001	0,005	0,023
$4{,}805 \cdot 10^{-13}$	0,001	0,003	0,014
$5{,}070 \cdot 10^{-13}$	0,000	0,002	0,011
$5{,}344 \cdot 10^{-13}$		0,001	0,005

Suite

$\varepsilon_i = hc\nu_i = 1{,}9653 \cdot 10^{-16}\nu_i$	$g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{298{,}2}}$	$\varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{298{,}2}} \cdot 10^{-13}$	$\varepsilon_i^2 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{298{,}2}} \cdot 10^{-26}$
$5{,}625 \cdot 10^{-13}$ $5{,}912 \cdot 10^{-13}$ $6{,}206 \cdot 10^{-13}$			
Somme	113,31	46,19	37,801

7. Trouver à l'aide de l'équation (II.16) la capacité thermique de la vapeur d'alcool éthylique à $t = 155$. Comparer le résultat avec la valeur expérimentale (0,447 cal/mole·degré). Lors du calcul prendre en considération la rotation du groupe CH_3 relativement au groupe CH_2OH.

Solution. Composons le *Tableau 4* où on réunira les valeurs de γ_i, δ_i, $\sum q_i E_{\gamma i}$ et $\sum q_i E_{\delta i}$ pour toutes les liaisons à $T = 428$ (cf. *Appendices III* et *IV*):

Tableau 4

Liaison	Nombre de liaisons	Fréquence des oscillations		$\sum q_i E_{\gamma_i}$	$\sum q_i E_{\delta_i}$
		γ_i	δ_i		
C—C	1	989	390	1·0,8504	1·1,725
C—H	5	2914	1247	5·0,0106	5·0,5415
C—O	1	1030	205	1·0,7935	1·1,9097
O—H	1	3420	1150	1·0,0026	1·0,6439
Somme	8			1,700	6,986

En vertu de (II.16)

$$(C_p)_{428} = 7{,}95 + 0{,}99 + 1{,}700 + \frac{3 \cdot 9 - 6 - 1 - 8}{8} \cdot 6{,}986 =$$

$$= 21{,}12\ (0{,}458\ \text{cal/g·degré})$$

ce qui diffère de 2,5% de la valeur expérimentale.

8. Etablir à l'aide des données figurant dans l'*Appendice II*:

1) l'équation $C_p = \varphi(T)$ pour la vapeur d'acétone;

2) la capacité thermique de l'acétone à $T = 376$ et $T = 454$ (les valeurs expérimentales sont égales à 21,7 et 23,9);

3) la dépense de chaleur pour le chauffage de l'acétone de 298,2 à 500 °K.

Solution. 1) En se référant à l'*Appendice II*, on a:

			Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	
Corps initial (CH_4)			3,79	16,62	—3,24	(*Tableau A*)
Substitution primaire			—2,00	23,20	—9,12	(*Tableau B*)
Substitution secondaire						(*Tableau C*)
	A	B				
Chaîne principale	1	1	—0,49	22,04	—8,96	
Chaînes latérales	1	2	1,09	17,79	—6,47	
	1	3	1,00	19,88	—8,03	
Substitution de CH_3 par le groupe =O			5,02	—66,08	30,21	(*Tableau F*)
			9,39	33,45	—5,61	

Alors

$$C_p = 9{,}39 + 33{,}45 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5{,}61 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

2) on calcule la capacité thermique de l'acétone à $T = 376$ et 454:

$$(C_p)_{376} = 9{,}39 + 33{,}45 \cdot 10^{-3} \cdot 376 - 5{,}61 \cdot 10^{-6} \cdot 376^2 = 21{,}18$$

ce qui diffère de 2,4% de la valeur expérimentale;

$$(C_p)_{454} = 9{,}39 + 33{,}45 \cdot 10^{-3} \cdot 454 - 5{,}61 \cdot 10^{-6} \cdot 454^2 = 23{,}42$$

ce qui diffère de 2,0% de la valeur expérimentale;

3) la dépense de chaleur pour le chauffage de l'acétone est égale à

$$H_{500} - H_{298} = \int_{298,2}^{500} (9{,}39 + 33{,}45 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5{,}61 \cdot 10^{-6} \cdot T^2)\, dT =$$

$$= 9{,}39\,(500 - 298{,}2) + 16{,}73 \cdot 10^{-3}\,(500^2 - 298{,}2^2) -$$

$$- 1{,}87 \cdot 10^{-6}\,(500^3 - 298{,}2^3) = 1\,885 + 2898 - 184 = 4\,599$$

9. Trouver l'équation traduisant la dépendance vis-à-vis de la température de la capacité thermique du chlorure manganeux dans le domaine des températures basses. Se baser lors des calculs sur les valeurs suivantes de la capacité thermique (cf. *Tableau 5*).

Solution. Si pour toutes les valeurs de T on calcule T/C, T^2/C et T^3/C il s'avère que c'est uniquement la deuxième valeur qui est pratiquement constante: l'écart maximal de la valeur moyenne de $T^2/C = 396$ est égal à $\pm 3\%$, ce qui se trouve dans les limites de l'erreur d'expérience. Par conséquent, le chlorure manganeux a une structure laminaire et la dépendance de C par rapport à T pour ce composé est traduite par l'équation (II.18). Substituant dans (II.18)

Tableau 5

T	C	T	C	T	C
14,975	0,558	22,15	1,252	25,496	1,65
15,639	0,617	22,33	1,266	25,840	1,67
16,305	0,669	22,38	1,278	25,938	1,69
16,947	0,719	22,59	1,308	26,655	1,80
17,528	0,775	22,65	1,310	26,987	1,84
18,047	0,818	22,86	1,322	27,206	1,87
18,515	0,859	23,11	1,359	27,538	1,90
18,945	0,894	23,15	1,366	27,955	1,97
19,345	0,933	23,54	1,397	28,347	2,05
19,844	0,972	23,71	1,410	28,722	2,09
20,356	1,02	23,94	1,442	29,288	2,16
20,81	1,11	24,32	1,496	29,806	2,24
21,23	1,15	24,51	1,496	30,298	2,31
21,27	1,16	24,69	1,531	30,762	2,38
21,62	1,20	24,932	1,541	31,204	2,51
21,66	1,208	25,126	1,571	31,620	2,60
21,91	1,228	25,136	1,579	32,27	2,63
21,99	1,231	25,316	1,592	32,50	2,65

les valeurs de C et T et calculant pour toutes les températures la valeur de

$$\sqrt{\frac{43,27}{C_2}}\cdot T$$

on trouve:

$$(\Theta_2)_{MnCl_2} \approx 324$$

Par conséquent,

$$C_{MnCl_2} = 43,27\left(\frac{T}{324}\right)^2 \text{ ou } C_{MnCl_2} = 4,12\cdot 10^{-4}\cdot T^2$$

Problèmes

1. On peut admettre que la capacité thermique de la soude caustique cristallisée dans l'intervalle de 298 à 595 °K est 19,2; on peut considérer la capacité thermique de la soude caustique liquide dans l'intervalle de 595 à 900 °K comme égale à 20,4 cal/(mole·degré).

Déterminer la dépense de chaleur pour le chauffage isobare de 1 kg de soude caustique de 298 à 700 °K, si $\Delta H_{fus} = 2\,000$ et $T_{fus} = 595$.

2. Peut-on pour le calcul de $(C_p)_{298}$ du chlorure de nickel se servir de la règle de Dulong et Petit (la capacité thermique atomique

étant 6,2 cal) en combinaison avec la règle d'additivité, si la relation entre la capacité thermique molaire du chlorure de nickel et la température est approximativement exprimée par

$$C_p = 13{,}10 + 13{,}1 \cdot 10^{-3} T$$

3. La dépendance de l'enthalpie molaire de l'oxyde stannique vis-à-vis de la température dans l'intervalle de 298 à 1 500 °K se traduit par

$$H_T - H_{298} = 17{,}66T + 1{,}20 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{5{,}16 \cdot 10^5}{T} - 7\,103$$

Etablir l'équation $C_p = \varphi(T)$.
Calculer $(C_p)_{500}$.
Comparer le résultat avec la valeur de $C_p = 16{,}98$.

4. La dépendance de la capacité thermique molaire par rapport à la température pour le sulfure d'argent dans l'intervalle de 298 à 425 ° K se traduit par

$$C_p = 10{,}13 + 26{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Trouver la capacité thermique moyenne dans l'intervalle de température mentionné.

5. La capacité thermique du fluorure de magnésium est égale à

t	300	400	500	600	700	800	900	1 000
C_p	16,79	17,99	19,22	20,48	21,78	23,11	24,47	25,84

Etablir à l'aide de la méthode des valeurs moyennes l'équation $C_p = \varphi(T)$ si l'on se donne la dépendance

$$C_p = a + bT$$

6. La capacité thermique molaire de l'oxyde de carbone est exprimée comme suit :

T	300	500	700	900	1 500	2 000
C_p	6,96	7,11	7,43	7,75	8,36	8,59

Trouver $H_{2\,000} - H_{500}$ en mettant en jeu la méthode d'intégration graphique.

7. La dépendance de la capacité thermique molaire par rapport à la température pour $Ca_3(PO_4)_2$ se traduit par

$$C_p = 48{,}59 + 40{,}66 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{6{,}24 \cdot 10^5}{T^2}$$

équation juste à 2% près dans l'intervalle de $T = 273$—1 373.

Trouver la variation d'enthalpie en chauffant $Ca_3(PO_4)_2$ de $t_1 = 600$ à $t_2 = 900$.

8. La relation entre la capacité thermique du soufre diatomique gazeux et la température se décrit par

$$C_p = 8{,}63 + 0{,}26 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0{,}84 \cdot 10^5}{T^2}$$

1. Etablir l'équation $H_T - H_{273} = \varphi(T)$.
2. Calculer $H_{1\,000} - H_{273}$.

9. Pour le phosphore gazeux

$$H_{500} - H_{298} = 1\,620 \quad \text{et} \quad H_{1\,000} - H_{298} = 5\,910$$

Déterminer

1) à l'aide de l'équation déduite pour la solution de l'exemple 4, les dépendances

$$H_T - H_{298} = f(T) \quad \text{et} \quad C_p = \varphi(T)$$

si $(C_p)_{298} = 7{,}65$;

2) la dépense de chaleur pour le chauffage de 1 mole de phosphore gazeux de $T_1 = 600$ à $T_2 = 900$.

10. Calculer à l'aide de l'équation (II.13) la capacité thermique de l'oxyde de carbone à $T = 1\,000$, si $\Theta_{CO} = 3\,085$.

Comparer le résultat avec la valeur calculée à partir des données tabulées (*Appendice III*).

11. Déterminer l'enthalpie de l'oxyde de carbone à $t = 25$. Faire le calcul d'après l'équation (II.14).

Confronter le résultat obtenu avec le résultat de la solution de l'exemple 6.

12. Les fréquences des oscillations dans la molécule de sulfure d'hydrogène sont égales à

$$\nu_1 = 1\,260 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_2 = \nu_3 = 2\,620 \text{ cm}^{-1}$$

Calculer la capacité thermique du sulfure d'hydrogène à $t = 25$:

1) à l'aide de l'équation (II.13);

2) suivant les tables des fonctions d'Einstein (cf. *Appendice III*).

Comparer les résultats avec la valeur expérimentale de $C_p = 8{,}149$.

13. A partir de l'équation (II.16) calculer C_p pour le benzène gazeux à $T = 410$ et comparer avec la valeur expérimentale de $C_p = 27{,}3$.

14. A l'aide des données figurant dans l'*Appendice II*:

1) établir l'équation de la dépendance $C_p = \varphi(T)$ pour le triméthylpentane-2,2,4 gazeux;

2) déterminer la capacité thermique de ce corps à $T = 442$ et comparer avec la valeur expérimentale de $C_p = 64{,}2$.

15. La capacité thermique de l'anhydride arsénieux à $t = -213{,}0$ vaut 5,839 et à $t = -130{,}2$ elle est égale à 13,80 cal/(mole·degré). Quelle est la structure de ce composé?

16. Pour l'aluminium $\Theta = 390$. Calculer à partir des données figurant dans l'*Appendice V*, la capacité thermique de l'aluminium à $T = 37{,}2$ et comparer avec la valeur expérimentale, qui est égale à 0,396 cal/(atome-g·degré).

17. Pour la dépendance de la capacité thermique du chlorure de potassium par rapport à la température on a établi l'équation

$$C_p = 12{,}64 + 1{,}35 \cdot 10^{-3} T - \frac{0{,}67 \cdot 10^5}{T^2}$$

Peut-on exprimer cette dépendance à l'aide de l'équation telle que

$$C_V = \varphi\left(\frac{T}{\Theta}\right)$$

Admettre que la relation entre C_p et C_V se traduit par

$$C_p \approx C_V + 0{,}0214 C_V^2 \cdot \frac{T}{T_{fus}}\ ; \qquad (T_{fus})_{KCl} = 1\,063$$

4. Température de combustion théorique

Si la température initiale du corps brûlé est égale à t_0 et que la température des autres corps (oxygène et divers gaz inertes par exemple) soit t_1, t_2, alors ayant admis que les corps initiaux ont été refroidis jusqu'à 0 °C et réalisant ensuite la réaction, on aura :

$$\sum \int_{273}^{T_x} (C_p)_{init}\, dT + Q_{273} = \sum \int_{273}^{T_x} (C_p)_{fin}\, dT \qquad \text{(II.20)}$$

où $(C_p)_{init}$ est la capacité thermique des corps initiaux ; $(C_p)_{fin}$, la capacité thermique des produits finals (y compris les mélanges inertes et des excès d'oxygène possibles) ; T_x, la température de combustion théorique, c'est-à-dire la température de la combustion complète et adiabatique.

En cas de réaction explosive, on introduit dans l'équation du bilan thermique (II.20) respectivement Q_V et C_V.

Pour plus de simplicité, il est possible de se servir, au lieu de Q_{273}, de l'effet thermique standard et, au lieu des capacités thermiques réelles, des capacités thermiques moyennes (cf. *Appendice VI*), il est toutefois à noter que l'on peut prendre $t = 25$ en tant que limite inférieure. Les erreurs ne dépassent alors pas, dans la règle, les limites de l'erreur des valeurs de la capacité thermique à hautes températures.

Si la température est trop haute, on introduit, au cours des calculs précis, une correction pour la dissociation des produits de combustion. Il convient alors de tenir compte de ce que dans les gaz de chauffage la dissociation est bien plus importante que ne l'indiquent les données tabulées, car la pression partielle des gaz est négligeable.

Exemples

1. Déterminer la température de combustion théorique de l'oxyde de carbone avec la quantité d'air nécessaire théoriquement, si la température initiale est égale à 25 °C, $p = 1$, et la relation entre

C_p et T pour le dioxyde de carbone et l'azote dans l'intervalle de 298 à 2 500 °K à 1 ou 1,5% près se traduit par

$$(C_p)_{CO_2} = 10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{2{,}04 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_p)_{N_2} = 6{,}66 + 1{,}02 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Les chaleurs standard de formation de CO et CO_2 sont respectivement égales à —26,416 et —94,052 kcal/mole.

Admettre que l'air est constitué de 79% volumiques d'azote et de 21% volumiques d'oxygène; négliger la dissociation du dioxyde de carbone.

Solution. La chaleur de réaction de la combustion de l'oxyde de carbone

$$CO + \frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{79}{21} N_2 = CO_2 + \frac{79}{42} N_2$$

est égale à —94 052—(—26 416) = —67 636; en vertu du caractère adiabatique de la réaction elle est dépensée pour le chauffage de 1 mole de dioxyde de carbone et de 79/42 mole d'azote. C'est pourquoi

$$67\,636 = \int_{298}^{T} (C_p)_{CO_2}\, dT + \frac{79}{42} \int_{298}^{T} (C_p)_{N_2}\, dT$$

ou

$$67\,636 = \int_{298}^{T} (10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2{,}04 \cdot 10^5 \cdot T^{-2})\, dT +$$

$$+ \frac{79}{42} \int_{298}^{T} (6{,}66 + 1{,}02 \cdot 10^{-3} \cdot T)\, dT$$

ou

$$67\,636 = 10{,}55\,(T - 298{,}2) + \frac{2{,}16 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - 298{,}2^2) -$$

$$- 2{,}04 \cdot 10^5 \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298{,}2} \right) + \frac{79}{42} \cdot 6{,}66\,(T - 298{,}2) +$$

$$+ \frac{79}{42} \cdot 0{,}51 \cdot 10^{-3}\,(T^2 - 298{,}2^2)$$

Après la transformation, on aura:

$$0{,}0020393 T^3 + 23{,}08 T^2 - 75\,398 T + 204\,000 = 0$$

La température de combustion théorique est déterminée par la méthode de sélection:

Sachant que $T = 2\,700$, on trouve:

$$40\,139\,000 + 168\,250\,000 - 205\,860\,000 + 204\,000 = \\ = 2\,733\,000 \neq 0$$

Pour $T = 2\,600$, on obtient:

$$35\,842\,000 + 156\,020\,000 - 198\,240\,000 + 204\,000 = \\ = -6\,174\,000 \neq 0$$

Etant donné que $T = 2\,650$, on a:

$$37\,952\,000 + 162\,090\,000 - 202\,050\,000 + 204\,000 = \\ = -1\,804\,000 \neq 0$$

Par interpolation, on trouve que

$$T \approx 2\,670$$

2. Calculer la température de combustion théorique du méthane avec un excès d'air de 150%, si la température du méthane et de l'air est égale à 0°, admettre $\Delta H_{273} \approx \Delta H_{298}$ et se servir des capacités thermiques moyennes (cf. *Appendice VI*). La chaleur standard de combustion du méthane est égale à —212 790.

Solution. L'équation de la combustion a la forme

$$CH_4 + 3O_2 + 3 \cdot \frac{79}{21} N_2 = CO_2 + 2H_2O\,(v) + O_2 + \frac{79}{7} N_2$$

Par conséquent,

$$212\,790 = (\overline{C}_p)_{CO_2}(T-273) + 2\,(\overline{C}_p)^{v}_{H_2O}(T-273) + \\ + (\overline{C}_p)_{O_2}(T-273) + \frac{79}{7}(\overline{C}_p)_{N_2}(T-273) = \\ = \left[(\overline{C}_p)_{CO_2} + 2\,(\overline{C}_p)^{v}_{H_2O} + (\overline{C}_p)_{O_2} + \frac{79}{7}(\overline{C}_p)_{N_2}\right] \cdot (T-273)$$

Supposons que $t = 1\,700$. alors

$$\left(12{,}75 + 2 \cdot 10{,}09 + 8{,}28 + \frac{79}{7} \cdot 7{,}86\right) \cdot 1\,700 \approx 220\,900 \text{ cal}$$

ce qui dépasse 212 790.

Prenons $t = 1\,600$, alors

$$\left(12{,}66 + 2 \cdot 9{,}96 + 8{,}24 + \frac{79}{7} \cdot 7{,}82\right) \cdot 1\,600 \approx 206\,500 \text{ cal}$$

ce qui est moins que 212 790.

Par interpolation linéaire, on trouve:

$$t = 1\,642$$

3. Comment expliquer que la température de combustion théorique des divers gaz dans l'air (sans excès de ce dernier) est à peu près

la même, bien que le pouvoir thermique diffère considérablement suivant les gaz?

Solution. Ce phénomène s'explique par le fait que les gaz qui ont un pouvoir thermique bien plus haut, forment une plus grande quantité de produits de combustion à une capacité thermique plus élevée.

4. Sous quelle forme mettra-t-on l'équation du bilan thermique si pour le calcul on met en jeu non pas Q_{273} (ou Q_{298}), mais l'effet thermique à la température de réaction (Q_T)?

Solution. Dans ce cas l'équation du bilan thermique prendra la forme:

$$Q_T = \sum n_i (\overline{C}_p)_i (t - t_i)$$

où $\overline{C}_{p_i}$ sont les capacités thermiques moyennes dans l'intervalle de température correspondant.

Le calcul d'après cette équation est fort compliqué, car il faut alors calculer Q_T et les valeurs de $(C_p)_i (t - t_i)$ pour tous les corps (notons que toutes les valeurs figurant dans l'équation (II.20) sont tabulées).

5. Un mélange de 1 mole d'hydrogène et d'une quantité théorique d'air explose dans un récipient clos à $t = 25$ et sous $p = 1$.

Trouver

1) la température maximale lors de l'explosion;

2) la pression maximale.

La chaleur de formation de la vapeur d'eau à $t = 25$ et sous $p = 1$ est égale à $-57{,}798$ kcal/mole.

Pour plus de simplicité, on doit faire le calcul à partir des capacités thermiques moyennes (cf. *Appendice VI*) et considérer les composants de la réaction comme des gaz parfaits.

Solution. 1) La chaleur de combustion de l'hydrogène à $V =$ $=$ const en vertu de (I.2) est égale à

$$\Delta U = \Delta H - (1 - 1{,}5)RT = -57\,798 + 0{,}5 \cdot 1{,}987 \cdot 298{,}2 \approx$$
$$\approx -57\,500$$

Cette chaleur est dépensée pour le chauffage des produits de la réaction

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 + \frac{1}{2} \frac{79}{21} N_2 = H_2O\,(v) + \frac{79}{42} N_2$$

Puisque l'explosion est un processus adiabatique

$$57\,500 = \int_{298}^{T} (C_V)_{H_2O}\, dT + \frac{79}{42} \int_{298}^{T} (C_V)_{N_2}\, dT$$

ou

$$57\,500 = [(\overline{C}_p)_{H_2O} - R] \cdot (T - 298) + \frac{79}{42} [(\overline{C}_p)_{N_2} - R]\,(T - 298)$$

Admettons $t = 2\,825$; alors conformément aux valeurs figurant dans l'*Appendice VI*,

$$(11{,}11-1{,}987)\,2\,800+\frac{79}{42}(8{,}22-1{,}987)\,2\,800=58\,380$$

ce qui dépasse la valeur de ΔU.

Considérons $t = 2\,725$; alors

$$(11{,}03-1{,}987)\,2\,700+\frac{79}{42}(8{,}19-1{,}987)\,2\,700=55\,895$$

ce qui est moins que la valeur de ΔU.

Par interpolation linéaire, on trouve $t \approx 2\,790$.

La précision ultérieure est inutile, car le résultat est la première approximation: à $t = 3\,000$, le taux de dissociation de la vapeur d'eau constitue près de 16%.

2) Conformément à la formule de Mendéléev-Clapeyron

$$p=\sum n\frac{RT}{V}$$

Puisque

$$V_1 = V_2 (V = \text{const})$$

alors

$$\frac{p_2}{p_1}=\frac{\sum n_2}{\sum n_1}\cdot\frac{T_2}{T_1}$$

où les indices «1» et «2» correspondent à l'état initial et final (avant et après l'explosion).

Ainsi,

$$p_2=p_1\frac{\sum n_2}{\sum n_1}\frac{T_2}{T_1}=1\cdot\frac{1+\frac{79}{42}}{1+\frac{1}{2}+\frac{79}{42}}\cdot\frac{3\,000}{298}=\frac{1+1{,}881}{1+0{,}5+1{,}881}\,\frac{3\,000}{298}\approx 8{,}5$$

Problèmes

1. Déterminer la valeur approchée de la température de combustion théorique de l'oxyde de carbone avec la quantité théorique d'air dans le cas où la température initiale est égale à 25 °C et $p = 1$ atm. Pour le calcul se servir des tables des capacités thermiques moyennes (cf. *Appendice VI*). Négliger la dissociation du dioxyde de carbone. Considérer que l'air est constitué de 21 % volumiques d'oxygène et 79 % volumiques d'azote. Comparer le résultat avec celui de la solution de l'exemple 1.

2. De combien la température de combustion, trouvée lors de la résolution de l'exemple 2, variera-t-elle, si l'on admet que du fait de la combustion incomplète et des pertes au rayonnement ~80 % de chaleur sont utilisés?

3. De combien la température de combustion théorique changera-t-elle pour le cas examiné à l'exemple 2 lorsque l'air est chauffé jusqu'à $t = 200$?

4. Jusqu'à quelle température faudra-t-il chauffer le méthane et l'air pour qu'aux conditions de l'exemple 2 la température de combustion théorique soit égale à 2 000 °C?

5. De combien la température de combustion théorique changera-t-elle pour le cas examiné à l'exemple 2, si l'air qui arrive est suroxygéné jusqu'à 30 % volumiques?

5. Influence de la température sur l'effet thermique de réaction

La relation entre l'effet thermique de réaction (Q_p ou Q_V) et la température se traduit par

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \Delta C \qquad \text{(II.21)}$$

où ΔC est la différence entre les sommes des capacités thermiques (C_p ou C_V) des produits de la réaction et des réactifs primaires, prise compte tenu des coefficients stœchiométriques.

Etant donné que les processus évoluent le plus souvent sous pression constante, on met en jeu généralement l'équation (II.21) où $Q = Q_p = \Delta H$ et $\Delta C = \Delta C_p$. Dans ce cas l'intégration de l'équation (II.21) fournit:

$$\Delta H_T - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT \qquad \text{(II.22)}$$

Si la relation entre C_p et T est exprimée par les séries de puissance (II.8) et (II.9), alors

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \qquad \text{(II.23)}$$

Dans cette équation Δa, Δb, Δc et $\Delta c'$ représentent la différence entre les sommes des coefficients respectifs dans les équations des capacités thermiques pour les produits de la réaction et les corps initiaux (prise compte tenu des coefficients stœchiométriques), les valeurs de Δc se rapportent aux corps dont la capacité thermique se traduit par l'équation (II.8), tandis que celles de $\Delta c'$ sont relatives aux corps dont la capacité thermique est exprimée par l'équation (II.9).

Après la substitution de (II.23) dans (II.21) et l'intégration, on aura:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 - \frac{\Delta c'}{T} \qquad \text{(II.24)}$$

où ΔH_0 est la constante d'intégration.

Si l'on se sert des capacités thermiques moyennes des réactifs, on aura alors en vertu de (II.21)

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (\Delta \overline{C}_p)_{T_1 \text{ à } T_2} (T_2 - T_1) \qquad \text{(II.25)}$$

Pour le calcul de ΔH, il faut savoir

1) la relation entre la capacité thermique et la température pour tous les réactifs;

2) l'effet thermique de réaction à une température, par exemple l'effet thermique standard ΔH°_{298}; de plus, les effets thermiques aussi bien connu que calculé doivent se rapporter à intervalle de température pour lequel les équations $C_p = \varphi(T)$ sont justes.

Le calcul peut être fait soit de façon analytique, soit graphiquement. Quand l'expression algébrique pour $C_p = \varphi(T)$ est inconnue ou bien qu'il est difficile de la trouver, il vaut mieux déterminer le deuxième membre de l'équation (II.22) par intégration graphique. Les autres méthodes de calcul de la dépendance des effets thermiques des réactions chimiques de la température sont envisagées au Chapitre IX. (En ce qui concerne l'influence de la température sur les chaleurs de transition de phase, cf. Chapitre V.)

Exemples

1. Les chaleurs de dissolution de 1 mole de KCl dans 200 moles d'eau sous $p = 1$ sont égales à

t	21	23
ΔH	4 339	4 260

Déterminer ΔH_{298} et comparer avec la valeur expérimentale 4 194.

Solution. Etant donné que l'intervalle de température où varie l'effet thermique est infime, on pourra considérer le coefficient de température de l'effet thermique $(\partial \Delta H / \partial T)_p$ comme une constante; alors en vertu de (II.21):

$$\Delta C_p = \frac{4\,260 - 4\,339}{23 - 21} = -39{,}5$$

d'où selon l'équation (II.22)

$$\Delta H_{298} = 4\,260 + (-39{,}5) \cdot 2 = 4\,181$$

La valeur trouvée de ΔH_{298} diffère de la valeur imposée dans l'énoncé de l'exemple, de 13 cal (0,31 %).

2. La chaleur d'hydrogénation du butène-1 à 82 °C est égale à —30 341. Les capacités thermiques des réactifs connues à 298,2 et 400 °K sont égales à

T	298,2	400
$(C_p)_{C_4H_8}$	21,35	26,94
$(C_p)_{H_2}$	6,892	6,974
$(C_p)_{C_4H_{10}}$	23,61	29,80

Trouver ΔH_{298} en admettant que

$$(\Delta C_p)_{355} = \frac{1}{2}[(\Delta C_p)_{298} + (\Delta C_p)_{400}]$$

Comparer le résultat avec la valeur calculée à partir des chaleurs de formation, si

$$(\Delta H_{form})_{C_4H_{10}} = -29\,812 \quad \text{et} \quad (\Delta H_{form})_{C_4H_8} = 280$$

Solution. Pour la réaction

$$C_4H_8 + H_2 = C_4H_{10}$$

$$(\Delta C_p)_{400} = 29{,}80 - 26{,}94 - 6{,}974 = -4{,}114$$

et

$$(\Delta C_p)_{298} = 23{,}61 - 21{,}35 - 6{,}892 = -4{,}632$$

donc,

$$(\Delta C_p)_{355} = \frac{(-4{,}114) + (-4{,}632)}{2} = -4{,}373$$

Alors, en vertu de (II.22)

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{355} + \Delta C_p\,(298{,}2 - 355) =$$
$$= -30\,341 + (-4{,}373)\cdot(-56{,}8) = -30\,341 + 248 = -30\,093$$

Le calcul à partir des chaleurs de formation en conformité avec la loi de Hess donne le même résultat:

$$\Delta H_{298} = (-29\,812) - 280 = -30\,092$$

3. Les chaleurs de formation de l'acétylène et du benzène gazeux sont égales à

T	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400
$\Delta H_{C_2H_2}$ . . .	53 304	53 151	53 003	52 851	52 698
$\Delta H_{C_6H_6}$ . . .	14 818	14 630	14 520	14 450	14 410

Trouver la capacité thermique de la vapeur de benzène à $T = 1\,200$, si à cette température $(C_p)_{C_2H_2} = 16{,}744$.

Comparer le résultat avec la valeur précise de $C_p = 53{,}860$.

Solution. D'après la loi de Hess pour la réaction

$$3C_2H_2 = C_6H_6$$

$$\Delta H = (\Delta H_{form})_{C_6H_6} - 3\,(\Delta H_{form})_{C_2H_2}$$

Calculons les valeurs de ΔH:

T	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400
ΔH	−145 094	−144 829	−144 489	−144 103	−143 684

Ensuite, on construit le diagramme $\Delta H = \varphi(T)$ et on trouve par dérivation graphique qu'à $T = 1\,200$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = 3{,}6$$

De ce fait à $T = 1\,200$

$$(C_p)_{C_6H_6} - 3\,(C_p)_{C_2H_2} = 3{,}6 \quad \text{et} \quad (C_p)_{C_6H_6} = 3 \cdot 16{,}744 + 3{,}6 = 53{,}83$$

ce qui diffère de la valeur précise de 0,06 %.

4. Déduire l'équation $\Delta H = \varphi\,(T)$ pour la réaction

$$C + CO_2 = 2CO$$

si les chaleurs de combustion de C et CO sont respectivement égales à —94 052 et —67 636 et que la relation entre la capacité thermique et la température se traduit par les équations suivantes:

$$(C_p)_C = 2{,}673 + 2{,}617 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1{,}169 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_p)_{CO_2} = 6{,}369 + 10{,}100 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3{,}405 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)_{CO} = 6{,}25 + 2{,}091 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}459 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Calculer $\Delta H_{1\,000}$ et comparer le résultat avec la valeur la plus exacte de $\Delta H_{1\,000} = 40\,781$.

Solution. Pour la réaction envisagée

$$\Delta a = 2 \cdot 6{,}25 - (6{,}369 + 2{,}673) = 3{,}458$$

$$\Delta b = [2 \cdot 2{,}091 - (10{,}100 + 2{,}617)] \cdot 10^{-3} = -8{,}535 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = [2\,(-0{,}459) - (-3{,}405)] \cdot 10^{-6} = 2{,}487 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta c' = 0 - (-1{,}169 \cdot 10^5) = 1{,}169 \cdot 10^5$$

C'est pourquoi, en vertu de (II.23)

$$\Delta C_p = 3{,}458 - 8{,}535 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2{,}487 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + \frac{1{,}169 \cdot 10^5}{T^2}$$

On trouve la valeur de l'effet thermique requise pour le calcul en mettant en jeu la loi de Hess

$$\Delta H_{298} = -94\,052 - 2\,(-67\,636) = 41\,220$$

Ensuite on calcule, à l'aide de l'équation (II.24), la constante d'intégration ΔH_0:

$$41\,220 = \Delta H_0 + 3{,}458 \cdot 298{,}2 - 4{,}2675 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}2^2 + \\ + 0{,}829 \cdot 10^{-6} \cdot 298{,}2^3 - \frac{1{,}169 \cdot 10^5}{298{,}2}$$

d'où

$$\Delta H_0 = 40\,938$$

L'équation $\Delta H = \varphi\,(T)$ pour la réaction envisagée a alors la forme:

$$\Delta H = 40\,938 + 3{,}458 \cdot T - 4{,}2675 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0{,}829 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - \frac{1{,}169 \cdot 10^5}{T}$$

Il résulte de l'équation déduite que

$$\Delta H_{1000} = 40\,841$$

Cette valeur diffère de la plus exacte de 0,15 % (60 cal), ce qui se trouve dans les limites de précision des équations $C_p = \varphi(T)$.

5. Déterminer la dépendance de la chaleur de réaction

$$Pb\,(l) + H_2S = PbS\,(c) + H_2$$

par rapport à la température et calculer ΔH_{1223}, si

$$(C_p)^c_{Pb} = 5{,}72 + 2{,}08 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_p)_{H_2S} = 7{,}00 + 3{,}75 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_p)^c_{PbS} = 10{,}63 + 4{,}61 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_p)_{H_2} = 6{,}65 + 0{,}69 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(\Delta H_{298})_{PbS} = -22\,500 \quad \text{et} \quad (\Delta H_{298})^{\circ}_{H_2S} = -4\,800;\ (T_{fus})_{Pb} = 600{,}5\,;$$

$$(\Delta H_{fus})_{Pb} = 1\,224\,;$$

$$(C_p)^l_{Pb} = 6{,}8$$

Solution. Pour la réaction

$$Pb(c) + H_2S = PbS(c) + H_2$$

$$\Delta C_p = 4{,}56 - 0{,}53 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

et

$$\Delta H = \Delta H_0 + 4{,}56 \cdot T - 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

Puisque

$$\Delta H_{298} = -22\,500 - (-4800) = -17\,700$$

alors

$$\Delta H_0 = -17\,700 - 4{,}56 \cdot 298{,}2 + 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}2^2 = -19\,040$$

Donc, pour la réaction du sulfure d'hydrogène avec le plomb cristallisé

$$\Delta H = -19\,040 + 4{,}56 \cdot T - 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

Au point de fusion du plomb

$$\Delta H_{600{,}5} = -19\,040 + 4{,}56 \cdot 600{,}5 - 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot 600{,}5^2 = -16\,400$$

De ce fait, pour la réaction

$$Pb\,(l) + H_2S = PbS\,(c) + H_2$$

conformément à la loi de Hess

$$\Delta H_{600{,}5} = -16\,400 + (-1\,224) = -17\,620$$

Pour cette réaction

$$\Delta C_p = 3{,}48 + 1{,}55 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + 3{,}48 \cdot T + 0{,}775 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

à partir de la valeur de $\Delta H_{600,5} = -17\,620$, on trouve:

$$\Delta H_0 = -19\,990$$

De ce fait, pour la réaction du sulfure d'hydrogène avec le plomb liquide

$$\Delta H = -19\,900 + 3{,}48 \cdot T + 0{,}775 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

d'où

$$\Delta H_{1\,223} = -14\,570$$

On est amené à considérer le résultat du calcul comme minimisé (en valeur absolue), car pour les calculs on n'a pas pris en considération la chaleur de dissolution du sulfure de plomb dans le plomb liquide.

Problèmes

1. La chaleur de vaporisation de l'eau à $t_1 = 30$ est égale à 580,4 kcal/kg et à $t_2 = 20$, à 586,0 kcal/kg. En mettant en jeu l'équation (II.21), apprécier la valeur approchée de la capacité thermique de la vapeur d'eau dans l'intervalle $t = 30$ à 35, si $(C_p)^{l}_{H_2O} = 18{,}02$. Comparer le résultat avec la valeur précise de $(C_p)^{v}_{H_2O} = 8{,}095$.

2. La dépendance de la chaleur de formation du sulfure de mercure par rapport à la température dans l'intervalle de 0 à 98 °C se traduit par

$$\Delta H = -10\,393 - 4{,}627 \cdot T + 15{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 18{,}49 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$$

Déterminer 1) la dépendance $\Delta C_p = \varphi(T)$;

2) $(C_p)_{Hg}$ à $t = 50$, si à cette température les capacités thermiques du soufre orthorhombique et du sulfure de mercure sont respectivement égales à 5,60 et 12,0.

Comparer les résultats avec la valeur expérimentale égale à 6,52.

3. La relation entre la capacité thermique molaire et la température pour le méthane, la vapeur d'eau, l'oxyde de carbone et l'hydrogène est exprimée par les données suivantes:

T	900	1 100	1 300	1 500
$(C_p)_{CH_4}$ . . .	16,21	18,09	19,57	20,71
$(C_p)^{v}_{H_2O}$ . . .	9,559	10,172	10,479	11,263
$(C_p)_{CO}$ . . .	7,787	8,058	8,265	8,419
$(C_p)_{H_2}$ . . .	7,139	7,308	7,505	7,713

Calculer la température à laquelle ΔH de conversion du méthane en oxyde de carbone et en hydrogène ne dépend pas de la température.

4. En s'aidant des données expérimentales concernant la dépendance de C_p vis-à-vis de la température, on a établi les équations empiriques suivantes:

$$(C_p)_{C_2H_6} = 1{,}62 + 42{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 139{,}0 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$
$$(C_p)_{C_2H_4} = 2{,}08 + 31{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 106{,}6 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$
$$(C_p)_{H_2} = 6{,}956 + 0{,}97 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

L'effet thermique d'hydrogénation de l'éthylène dans l'intervalle de $T = 300$ à 1 000 augmentera-t-il ou diminuera-t-il? La vitesse de son changement avec la hausse de la température s'accéléra-t-elle ou s'abaissera-t-elle?

5. Pour les réactions

$$C + CO_2 = 2CO \text{ et } C + H_2O\,(v) = CO + H_2$$

ΔH_{500} sont respectivement 41 501 et 31 981.

Trouver ΔT_{1000} pour la réaction

$$CO + H_2O\,(v) = CO_2 + H_2$$

si

$$(C_p)_{CO} = 6{,}60 + 1{,}20 \cdot 10^{-3} \cdot T$$
$$(C_p)^{v}_{H_2O} = 8{,}22 + 0{,}15 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1{,}34 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$
$$(C_p)_{CO_2} = 6{,}25 + 2{,}09 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}459 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$
$$(C_p)_{H_2} = 6{,}62 + 0{,}81 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

6. Les capacités thermiques de l'oxyde de carbone, du chlore et du phosgène sont respectivement égales à

$$(C_p)_{CO} = 6{,}79 + 0{,}98 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0{,}11 \cdot 10^5}{T^2}$$
$$(C_p)_{Cl_2} = 8{,}82 + 0{,}06 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0{,}68 \cdot 10^5}{T^2}$$
$$(C_p)_{COCl_2} = 13{,}61 + 3{,}46 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1{,}91 \cdot 10^5}{T^2}$$

Les chaleurs standard de formation de l'oxyde de carbone et du phosgène sont respectivement —26 416 et —53 300 cal/mole.

Calculer $(Q_V)_{600}$ de réaction

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

assimilant les réactifs primaires aux gaz parfaits.

7. La chaleur de dissociation du carbonate de calcium

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

à $T = 298$ vaut 42 500 cal/mole.

Les capacités thermiques des réactifs sont égales à

$$(C_p)_{CaCO_3} = 19{,}68 + 11{,}89 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{3{,}076 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_p)_{CaO} = 11{,}87 + 0{,}767 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1{,}646 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_p)_{CO_2} = 10{,}34 + 2{,}74 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{1{,}955 \cdot 10^5}{T^2}$$

Etablir 1) l'équation $\Delta H = \varphi(T)$;

2) la dépense de chaleur pour la dissociation de 1 kg de carbonate de calcium à $t = 1\,000$.

8. L'effet thermique de réaction

$$CH_4 + H_2O\ (v) = CO + 3H_2$$

à $T = 298$ est égal à 49 271. Déterminer graphiquement $\Delta H_{1\,000}$, si la relation entre la capacité thermique des réactifs primaires et la température est exprimée par les données suivantes:

T	298	400	500	600	800	1 000	1 200
$(C_p)_{CH_4}$	8,536	9,736	11,139	12,546	15,10	17,21	18,88
$(C_p)^{v}_{H_2O}$	8,025	8,185	8,415	8,677	9,254	9,869	10,468
$(C_p)_{CO}$	6,965	7,013	7,120	7,276	7,624	7,932	8,167
$(C_p)_{H_2}$	6,892	6,974	6,993	7,008	7,078	7,217	7,404

9. Etablir l'équation $\Delta H = \varphi(T)$ et calculer $\Delta H_{1\,000}$ pour la réaction

$$CH_4 + 2H_2O\ (v) = CO_2 + 4H_2$$

si

$$\Delta H_{298} = 39\,433$$

et

$$(C_p)_{CH_4} = 5{,}65 + 11{,}44 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0{,}46 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_p)^{v}_{H_2O} = 7{,}17 + 2{,}58 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0{,}08 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_p)_{CO_2} = 10{,}55 + 2{,}16 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{2{,}04 \cdot 10^5}{T^2}$$

$$(C_p)_{H_2} = 6{,}52 + 0{,}78 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0{,}12 \cdot 10^5}{T^2}$$

Calculer $\Delta H_{1\,000}$ en se servant

a) de l'équation exacte $\Delta H = \varphi(T)$; b) des valeurs moyennes de C_p dans l'intervalle de $T = 273{,}2$ à 1 000 (cf. *Appendice VI*); c) des valeurs de $(C_p)_{298}$:

Gaz	CH_4	H_2O	CO_2	H_2
$(C_p)_{298}$	8,536	8,025	8,874	6,892

Estimer l'exactitude des résultats, si l'erreur des équations $C_p = \varphi(T)$ constitue en moyenne 0,8 % et que la valeur précise de $\Delta H_{1\,000} = 45\,590$.

10. La dépendance de l'enthalpie du dioxyde d'azote NO_2 et de l'anhydride hyponitreux N_2O_4 par rapport à la température se traduit par les équations suivantes:

$$(H_T - H_{298})_{NO_2} = 10{,}62T + 1{,}02 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{1{,}61 \cdot 10^5}{T} - 3\,690$$

et

$$(H_T - H_{298})_{N_2O_4} = 20{,}05T + 4{,}75 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{3{,}56 \cdot 10^5}{T} - 7\,594$$

Evaluer ΔH_{400} dans la réaction

$$2NO_2 = N_2O_4$$

pour le cas où $(\Delta H_{298})_{NO_2} = 8\,030$ et $(\Delta H_{298})_{N_2O_4} = 3\,060$.

CHAPITRE III

LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. Entropie

L'entropie est une fonction d'état du système dont la différentielle est définie par

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T} \tag{III.1}$$

où δQ est une quantité infinitésimale de la chaleur communiquée au système au cours de la transformation *réversible*.

En combinant (III.1) avec les équations différentielles traduisant le premier principe de la thermodynamique, on a respectivement (à $\delta A' = 0$):

$$dU = TdS - pdV \tag{III.2}$$

et

$$dH = TdS + Vdp \tag{III.3}$$

Pour la dépendance $S = \varphi(V, T)$ l'équation (III.2) prend la forme:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \tag{III.4}$$

aux variables p et T

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \tag{III.5}$$

aux variables p et V:

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \tag{III.6}$$

Des équations (III.2-III.6) il est possible de déduire un certain nombre de relations liant les diverses paramètres du système dans la transformation réversible.

Si l'on respecte la condition de constance de p, V ou T, les équations (III.4-III.6) sont transformées en relations traduisant la dépendance de S par rapport à un paramètre quelconque. Ainsi, de

l'équation (III.4) il résulte que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \tag{III.7}$$

et

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{III.8}$$

et de l'équation (III.5) il s'ensuit que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \tag{III.9}$$

et

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{III.10}$$

Suivant les propriétés du système pour lequel on met en jeu les équations générales (III.4-III.6), celles-ci prennent telle ou telle forme. Par exemple, pour le gaz parfait, en accord avec la formule de Mendéléev-Clapeyron, elles sont respectivement transformées en équations

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \tag{III.11}$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \tag{III.12}$$

$$dS = C_V \frac{dp}{p} + C_p \frac{dV}{V} \tag{III.13}$$

L'intégration des équations (III.4-III.13) en conformité de l'équation

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \tag{III.14}$$

tirée de la relation (III.1) fournit la variation finale d'entropie dans la transformation réversible de l'état 1 à l'état 2. Ainsi, pour la transformation isotherme réversible (par exemple, lors de la fusion, de la vaporisation, de la sublimation, des transformations allotropiques)

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \tag{III.15}$$

où S_2 et S_1 sont les entropies molaires (ou spécifiques) des phases à se former et initiale ; Q et T, la chaleur (molaire ou respectivement spécifique) et la température pour une transition de phase donnée.

Si c'est une transformation adiabatique réversible qui se déroule

$$\Delta S = 0 \tag{III.16}$$

Au cas général, le corps à étudier est lié par échange de chaleur à un autre (à des autres) corps. Supposons que le rôle de ce dernier soit rempli par un certain réservoir; appelons-le *source de chaleur*. Si l'on admet qu'il est excessivement grand ou, ce qui revient au même, qu'il est doué d'une capacité thermique particulièrement importante, on pourra considérer que sa température est invariable au cours de l'échange de chaleur.

Elargissons les limites du système en y inclunt, de pair avec le système « de travail » (c'est ainsi que l'on appellera le système dans lequel a lieu le processus étudié), la source de chaleur. Alors, l'échange de chaleur aura lieu à l'intérieur du système construit artificiellement, c'est-à-dire que le système sera isolé. Pour cette raison, en vertu de (III.16), pour le système tout entier

$$\Delta S = \Delta S_{\text{syst. de travail}} + \Delta S_{\text{source de chaleur}} = 0 \qquad \text{(III.17)}$$

ce qui signifie que lors de l'évolution de la transformation réversible dans un système isolé quelconque son entropie reste invariable.

S'il se produit dans le système une transformation *irréversible*, le signe d'égalité dans les équations (III.1-III.16) sera changé en signe $>$; ainsi

pour la transformation isotherme irréversible

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \qquad \text{(III.18)}$$

pour la transformation adiabatique irréversible

$$\Delta S > 0 \qquad \text{(III.19)}$$

C'est pourquoi, appliquant ces raisonnements aux transformations irréversibles, on aura, en vertu de (III.19), pour le système tout entier

$$\Delta S = \Delta S_{\text{syst. de travail}} + \Delta S_{\text{source de chaleur}} > 0 \qquad \text{(III.20)}$$

c'est-à-dire que *lors de l'évolution de la transformation irréversible dans un système isolé quelconque son entropie s'accroît.*

La variation d'entropie à des états du système initial et final donnés ne dépend pas du chemin de transformation, et en particulier, de la manière d'évolution — réversible ou irréversible — de cette transformation. Toutefois c'est uniquement dans le cas de la transformation réversible que ΔS est liée aux caractéristiques du processus par le signe d'égalité. C'est pourquoi pour le calcul de ΔS dans la transformation irréversible, il est indispensable de la réaliser mentalement comme réversible.

En ce qui concerne le calcul des valeurs absolues de l'entropie, cf. Chapitre IX (p. 220).

Exemples

1. Démontrer à l'aide des équations (III.2) et (III.4) que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{p - T\,(\partial p/\partial T)_V}{C_V}$$

Solution. Il s'ensuit des équations (III.2) et (III.4) que

$$T\,dS = dU + p\,dV \quad \text{et} \quad T\,dS = C_V\,dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Alors

$$dU = C_V\,dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV$$

d'où pour $U = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{p - T\,(\partial p/\partial T)_V}{C_V}$$

2. Démontrer que dans le diagramme T-S les isochores seront plus raides que les isobares.

Solution. Supposons que l'on a tracé l'isochore et l'isobare par le point porté sur le diagramme T-S. L'inclinaison de ces courbes sera respectivement égale à $(\partial T/\partial S)_V$ et $(\partial T/\partial S)_p$. Puisque $C_p > C_V$, conformément aux équations (III.7) et (III.9)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$$

c'est-à-dire que l'isochore sera plus raide que l'isobare.

3. Démontrer qu'à $T = \text{const}$ la dépendance de la capacité thermique isochore par rapport au volume se traduit par

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

Solution. En dérivant l'équation (III.8) par rapport à T pour $V = \text{const}$, on aura:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

ou

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

ou bien, en vertu de l'équation (III.7),

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

Cette équation sera déduite immédiatement de l'équation (III.4); puisque dS est une différentielle totale,

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{C_V}{T}\right)\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]_V$$

ce qui répond à l'équation cherchée.

4. Démontrer, en partant des équations (III.7) et (III.8), que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\frac{Tp}{C_V}\gamma$$

où γ est le coefficient isochore de pression égal à

$$\gamma=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Solution. Pour la dépendance $\varphi(T, V, S)=0$ on a:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=-1$$

ou conformément aux équations (III.7) et (III.8)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\frac{C_V}{T}=-1$$

d'où

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\frac{Tp}{C_V}\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

ou

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\frac{Tp}{C_V}\gamma$$

5. Calculer la variation d'entropie lors de la vaporisation de 1 mole de chlorure d'éthyle à $t=12{,}3$ °C et $\Delta H_{\text{vap}}=90{,}0$ cal/g.

Solution. Etant donné que la vaporisation est une transformation isobare isotherme réversible, alors en vertu de (III.15)

$$\Delta S=S^{g}_{C_2H_5Cl}-S^{l}_{C_2H_5Cl}=\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{éb}}}$$

ou

$$\Delta S=\frac{90{,}0\cdot 64{,}51}{12{,}3+273{,}2}=20{,}34$$

6. La relation entre la densité du trichlorure d'antimoine (en g/ml) et la température dans l'intervalle de $t=75$ à 150 se traduit par

$$\rho=2{,}8131-0{,}001636t-0{,}0_532t^2$$

Trouver la variation d'entropie de 1 mole de trichlorure d'antimoine par unité de pression à $t=100$.

Solution. D'après l'équation (III.10)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

à son tour

$$\frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial \rho}{\partial T}$$

On trouve que

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_p = -0{,}001636 - 0{,}0_5 64t$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_{t=100} = -0{,}001636 - 0{,}0000064 \cdot 100 = -0{,}002276 \text{ g/(cm}^3 \cdot \text{degré)}$$

et

$$\rho_{t=100} = 2{,}6175 \text{ g/cm}^3$$

Par conséquent,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{t=100} = \frac{0{,}002276}{2{,}6175^2} = 0{,}0_3 3323 \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{degré}) =$$

$$= 228{,}13 \cdot 0{,}0_3 3323 \text{ cm}^3/(\text{mole} \cdot \text{degré}) = 0{,}07581 \text{ cm}^3/(\text{mole} \cdot \text{degré})$$

et

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{t=100} = -0{,}07581 \text{ cm}^3/(\text{mole} \cdot \text{degré}) =$$

$$= -0{,}001836 \text{ cal/(mole} \cdot \text{degré} \cdot \text{atm)}$$

7. La capacité thermique molaire du bromure de potassium dans l'intervalle de $T = 293$ à 923 est décrite par

$$(C_p)_{\text{KBr}} = 11{,}56 + 3{,}32 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Estimer la variation d'entropie de 1 mole de KBr lors de son chauffage réversible de $T_1 = 298{,}2$ à $T_2 = 500$.

Solution. En vertu de l'équation (III.9)

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p\, dT}{T}$$

d'où

$$S_{500} - S_{298} = \int_{298}^{500} (11{,}56 + 3{,}32 \cdot 10^{-3} \cdot T)\frac{dT}{T} \doteq$$

$$= 11{,}56 \cdot 2{,}303 \lg \frac{500}{298{,}2} + 3{,}32 \cdot 10^{-3}(500 - 298{,}2) = 6{,}65$$

8. Déterminer la variation d'entropie dans la compression isotherme réversible: 1) de 1 mole d'oxygène de $p_1 = 0{,}001$ à $p_2 = 0{,}01$ et 2) de 1 mole de méthane de $p_1 = 0{,}1$ à $p_2 = 1$. Dans les deux cas assimiler les corps aux gaz parfaits.

Solution. En vertu de l'équation (III.12) lors de la compression isotherme réversible

1) $\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 4{,}576 \lg \frac{0{,}001}{0{,}01} = -4{,}576$

2) $\Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 4{,}576 \lg \frac{0{,}1}{1{,}0} = -4{,}576$

La coïncidence des résultats est évidente, car la variation d'entropie des gaz parfaits ne dépend pas de leur nature chimique et elle est déterminée uniquement par le rapport des pressions.

9. Un des récipients de même capacité (30 dm^3 chacun) contient 28 g d'azote et l'autre, 32 g d'oxygène. Dans les deux récipients la température et la pression sont les mêmes.

Trouver la variation d'entropie lors de la diffusion résultant d'un contact du contenu de ces récipients. Assimiler l'oxygène et l'azote aux gaz parfaits.

Solution. La diffusion est irréversible; pour cette raison lors du calcul de ΔS, on la réalise d'une manière réversible. Alors, en raison du caractère isotherme du processus et en partant de l'équation (III.11), on obtient:

$$\Delta S = nR_1 \ln \frac{V}{V_1} + nR_2 \ln \frac{V}{V_2} = 4{,}576\,(1 \cdot \lg 2 + 1 \cdot \lg 2) = 2{,}754$$

10. Au cours de la détente isotherme du gaz parfait Q cal de chaleur arrivent de la source de chaleur. Le gaz est détendu irréversiblement fournissant 10 % du travail maximal.

Estimer la variation d'entropie dans le système gaz-source de chaleur.

Solution. Si la détente était réversible, c'est-à-dire que le travail maximal était fourni, l'entropie du gaz, conformément à l'équation (III.15), varierait de

$$\frac{10Q}{T}$$

Du fait de l'indépendance de la variation d'entropie vis-à-vis du chemin de transformation, elle se modifie jusqu'à cette valeur même dans la détente parfaite, c'est-à-dire irréversible. C'est pourquoi pour le système tout entier

$$\Delta S = \frac{10Q}{T} + \left(-\frac{Q}{T}\right) = \frac{9Q}{T}$$

Il est indispensable d'attirer l'attention sur le fait que si 20 % du travail maximal étaient produits au cours de la détente, pour le système isolé

$$\Delta S = \frac{5Q}{T} + \left(-\frac{Q}{T}\right) = \frac{4Q}{T}$$

Pour le cas où $A = 0{,}5\ A_{max}$:

$$\Delta S = \frac{2Q}{T} + \left(-\frac{Q}{T}\right) = \frac{Q}{T}$$

Enfin, dans le cas limite, quand $A = A_{max}$ (c'est-à-dire quand la transformation serait réversible) :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \left(-\frac{Q}{T}\right) = 0$$

Ainsi, cet exemple témoigne avec évidence que l'entropie est la mesure de l'irréversibilité de la transformation.

11. Trouver la variation d'entropie en cas de passage de 100 cal de chaleur d'un corps à la température de 150 °C au corps à la température de 50 °C.

Solution. La transmission de chaleur est irréversible ; pour le calcul de ΔS, il convient de suivre le chemin réversible. Pour y parvenir, on l'effectue dans le cycle réversible de Carnot où l'émetteur de chaleur aura une température de 150 °C et le récepteur de chaleur, une température de 50 °C.

La variation d'entropie pour l'émetteur de chaleur sera de

$$\frac{-100}{423{,}2} = -0{,}2363$$

pour le récepteur de chaleur

$$\frac{+100}{323{,}2} = +0{,}3094$$

de sorte que

$$\Delta S = 0{,}3094 + (-0{,}2363) = 0{,}0731$$

Le calcul peut être effectué par un autre procédé. Que les 100 cal apportées de l'émetteur de chaleur dans le récepteur de chaleur retournent par le cycle réversible de Carnot. Alors, dans chaque source de chaleur l'entropie sera modifiée de

$$\frac{100}{323{,}2} = 0{,}3094$$

Mais le récepteur de chaleur recevra avec 100 cal de chaleur le travail fourni de la part de l'extérieur. Puisque

$$Q_1 = Q_2 \frac{T_2}{T_1} = 100 \frac{423{,}2}{323{,}2} = 130{,}94$$

lors d'un processus donné le récepteur de chaleur recevra 130,94 — —100 = 30,94 cal de chaleur. Donc

$$\Delta S = \frac{30{,}94}{423{,}2} = 0{,}0731$$

12. Un long tuyau vertical est rempli de gaz. Trouver le rapport entre la pression à la base du tuyau et à la hauteur h, si le gaz est parfait, sa température étant égale à T et sa masse moléculaire, à M.

Solution. Supposons qu'une mole de gaz est abaissée de la hauteur h jusqu'à $h = 0$; en même temps sa pression variera de p jusqu'à p_0, mais la température persistera constante (car le gaz est parfait). De ce fait, si le processus évolue de façon réversible, la variation d'entropie du gaz, conformément à l'équation (III.12), sera :

$$\Delta S_g = R \ln \frac{p}{p_0}$$

Le travail, égal à l'énergie potentielle de 1 mole de gaz à la hauteur h (par rapport à $h = 0$), qui est alors accompli

$$A = M\,gh$$

sera transmis sous forme de chaleur à la source de chaleur, dont l'entropie variera de

$$\Delta S_{\text{source de chaleur}} = \frac{M\,gh}{T}$$

Puisque le système est adiabatique, conformément à l'équation (III.17)

$$R \ln \frac{p}{p_0} + \frac{M\,gh}{T} = 0 \quad \text{ou} \quad p = p_0 e^{-\frac{M\,gh}{RT}}$$

13. Déterminer la variation d'entropie au cours de la solidification du benzène surfondu à $t = -5$, si pour $t = 5$ $(\Delta H_{fus})_{C_6H_6} = 2\,370$; $(C_p)^{l}_{C_6H_6} = 30{,}3$; $(C_p)^{c}_{C_6H_6} = 29{,}3$.

Solution. Il est possible d'obtenir une valeur approchée de $(\Delta H_{fus})_{C_6H_6}$ à $t = -5$ d'après l'équation (II.25) :

$$\Delta H_{268} \approx \Delta H_{278} + [(C_p)^{c}_{C_6H_6} - (C_p)^{l}_{C_6H_6}]\,(268{,}2 - 278{,}2)$$

d'où

$$\Delta H_{268} = -2\,370 + (29{,}3 - 30{,}3)\,(-10) = -2\,360$$

Etant donné que la transformation est irréversible

$$\Delta S > -\frac{2\,360}{268{,}2}$$

Pour trouver ΔS, on réalise mentalement la transformation réversible en trois stades :

$$\begin{array}{ccc} C_6H_6(l,\ t = -5) & \xrightarrow{\Delta S = ?} & C_6H_6(c,\ t = -5) \\ \Big\downarrow \Delta S_1 & & \Big\uparrow \Delta S_3 \\ C_6H_6(l,\ t = 5) & \xrightarrow{\Delta S_2} & C_6H_6(c,\ t = 5) \end{array}$$

Alors

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

ou en vertu des équations (III.9) et (III.15):

$$\Delta S = \int_{268,2}^{278,2} 30,3\,\frac{dT}{T} + \frac{(\Delta H_{\text{solid}})_{C_6H_6}}{278,2} + \int_{278,2}^{268,2} 29,3\,\frac{dT}{T} = -8,48$$

(Pour le système benzène + source de chaleur

$$\Delta S = -8,48 + \frac{2\,360}{268,2} = 0,31\Big)$$

14. En se servant de la valeur de ΔS obtenue au cours de la résolution de l'exemple 13, déterminer la pression de vapeur saturante au-dessus du benzène liquide surfondu à $t = -5$, si $p^{c}_{C_6H_6}$ à $t = -5$ est aux environs de 17,1 mm Hg. Comparer le résultat avec la valeur calculée d'après l'équation

$$\lg p\,(\text{mm Hg}) = 7,0664 - \frac{1\,298}{230+t}$$

Solution. On réalise en pensée la solidification réversible du benzène par la phase vapeur

$$\begin{array}{ccc} C_6H_6(g,\ t=-5,\ p^{l}_{268,2}) & \xrightarrow{\Delta S_2} & C_6H_6(g,\ t=-5,\ p^{c}_{268,2}) \\ \Big\uparrow \Delta S_1 & & \Big\downarrow \Delta S_3 \\ C_6H_6(l,\ t=-5) & \xrightarrow{\Delta S=?} & C_6H_6(c,\ t=-5) \end{array}$$

où $p^{l}_{268,2}$ et $p^{c}_{268,2}$ sont la pression de vapeur saturante à $t = -5$ respectivement au-dessus du benzène liquide surfondu et cristallisé. Il est évident que

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

ou en vertu des équations (III.15) et (III.12):

$$\Delta S = \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_{C_6H_6}}{268,2} + \left(-R\ln\frac{p^{c}_{268,2}}{p^{l}_{268,2}}\right) + \frac{(\Delta H_{\text{désubl}})_{C_6H_6}}{268,2} =$$

$$= -R\ln\frac{p^{c}_{268,2}}{p^{l}_{268,2}} + \frac{(\Delta H_{\text{solid}})_{C_6H_6}}{268,2}$$

Conformément au résultat de la solution de l'exemple 13

$$-8,48 = -4,576\lg\frac{17,1}{p^{l}_{268,2}} + \frac{-2\,360}{268,2}$$

ou

$$-8,48 = -4,576\lg 17,1 + 4,576\lg p^{l}_{268,2} - \frac{2\,360}{268,2}$$

d'où

$$\lg p^{l}_{268,2} = \frac{-8,48+5,641+8.799}{4,576} = \frac{5,96}{4.576} = 1,3028$$

c'est-à-dire que

$$p^{l}_{268,2} = 20,08 \text{ mm Hg}$$

D'après l'équation citée dans l'énoncé de l'exemple présent

$$\lg p^{l}_{C_6H_6} (\text{en mm Hg}) = 7,0664 - \frac{1\,298}{230+(-5)} = 1,2975$$

alors

$$p^{l}_{C_6H_6} = 19,84 \text{ mm Hg}$$

ce qui diffère de 1,2 % de la valeur trouvée.

15. Déterminer la variation d'entropie due à la réaction

$$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$$

dans la pile galvanique sous $p = 1$ et à $t = 25$ dans les conditions où la f.é.m. de la pile est compensée par la f.é.m. appliquée de la part de l'extérieur et que $E = 0,6753$ V. Les chaleurs standard de formation du chlorure de cadmium et du chlorure d'argent sont —93 100 et —30 300 cal/mole respectivement.

Solution. L'effet thermique de réaction est égal, conformément à la loi de Hess, à

$$\Delta H = (\Delta H_{form})_{CdCl_2} - 2\,(\Delta H_{form})_{AgCl} =$$
$$= -93\,100 - 2\,(-30\,300) = -32\,500$$

Etant donné que la réaction est irréversible

$$\Delta S_{\text{syst. de travail}} > \frac{-32\,500}{298,2}$$

Pour le calcul de $\Delta S_{\text{syst. de travail}}$, la réaction doit être réalisée de façon réversible. La transformation sera pratiquement réversible aux conditions de compensation de la f.é.m. de la source par la force contre-électromotrice. En réalisant la réaction dans la pile galvanique, nous aurions obtenu un travail

$$A = nE\mathfrak{F}$$

où n est la valence de l'ion réagissant; E, la f.é.m. de la pile; $\mathfrak{F}$, le nombre de Faraday.

Dans ce cas

$$A = 2 \cdot 0,6753 \cdot 23\,062 = 31\,150$$

Etant donné que ΔH ne dépend pas du chemin de transformation, ΔH aura la même valeur dans la transformation réversible; de ce

fait

$$\Delta S_{\text{syst. de travail}} = \frac{-32\,500+31\,150}{298,2} = -4,527$$

c'est-à-dire qu'au cours de l'interaction du cadmium avec le chlorure d'argent l'entropie diminue de 4,52 cal/mol·degré (indépendamment de la manière — réversible ou irréversible — dont évolue la réaction).

16. Montrer que $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$ et vérifier à l'aide de cette équation l'accord des données pour la vapeur d'eau, si $p = 92$ kgf/cm², $t = 401$, $S = 1,500$ cal/(kg·degré) et $v = 0,03$ m³/kg.

Solution. Cette équation sera déduite de l'équation (III.2) en y appliquant le théorème de la différentielle totale.

Par interpolation linéaire des données d'ouvrages de référence (tables des propriétés physiques de l'eau et de la vapeur), on obtient (cf. *Tableau* 6) les valeurs suivantes:

Tableau 6

$S = 1,500$ kcal/(kg·degré)			$v = 0,0300$ m³/kg		
v, m³/kg	t	p, kgf/cm²	S, kcal/(kg·degré)	p, kgf/cm²	t
0,03709	359,5	70	1,4641	82	351,7
0,03341	379,0	80	1,4791	86	371,1
0,03158	390,3	86	1,500	92	401,1
0,02998	401,1	92	1,5213	98	432,3
0,02854	410,8	98	1,5450	105	469,5
0,02606	429,1	110			
0,02355	449,8	125			

En mettant en jeu ces données, on construit le diagramme unique $t = \varphi(v)$ à $S = \text{const}$ et $p = \varphi(S)$ à $v = \text{const}$ (fig. 6).

Par dérivation graphique on trouve:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{440-361}{0,024-0,036} = -\frac{79}{0,012} = -6\,580 \text{ degré·kg/m}^3$$

et

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{103-80,5}{1,540-1,460} = \frac{22,5}{0,080} = 281 \text{ degré·kg}^2/(\text{cm}^2\cdot\text{kcal})$$

ou

$$\frac{281\cdot 1\,000}{1,033\cdot 41,293} = 6\,590 \text{ degré·kg/m}^3$$

La divergence, égale à 0,2 % et conditionnée, évidemment, par l'inexactitude de la dérivation graphique, se trouve dans les limites de l'erreur de données tabulées.

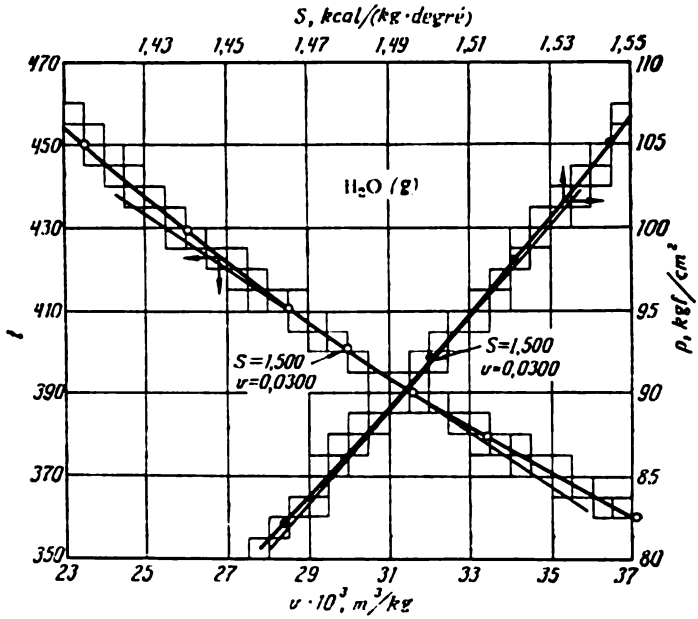


Fig. 6

Problèmes

1. Démontrer que

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T\,\partial p} = T\,\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial p}$$

2. Démontrer que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

3. Démontrer à l'aide des équations (III.3), (III.7) et (III.8) que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

4. En se servant de l'équation déduite dans l'exemple 2, démontrer que la capacité thermique à volume constant (isochore) du gaz parfait à sa détente (ou compression) isotherme ne dépend pas du volume.

5. Démontrer la justesse de la relation

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Déduire de la relation trouvée et de l'égalité

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

l'équation

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

traduisant la dépendance de la capacité thermique à pression constante (isobare) par rapport à la pression dans la transformation isotherme.

Peut-on déduire cette dernière équation à partir de l'équation (III.5)?

Comment variera C_p lors de la compression isotherme du gaz parfait?

6. La relation entre C_p et C_V peut être exprimée par

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

En se servant de l'équation

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

déduite des équations (III.2) et (III.8) et de l'équation établie lors de la résolution du problème 5, démontrer la justesse des relations suivantes:

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(a)}$$

$$C_p - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad \text{(b)}$$

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \qquad \text{(c)}$$

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad \text{(d)}$$

7. Laquelle des équations déduites lors de la résolution du problème 6 peut-on directement transformer en équation

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 T V}{\beta}$$

où α est le coefficient de dilatation thermique égal à $(1/V)\,(\partial V/\partial T)_p$; β, le coefficient de compressibilité répondant à $-(1/V)\,(\partial V/\partial p)_T$?

A $t = 0$, trouver C_p/C_V pour le chlorobenzène liquide, si pour celui-ci

$$\alpha = 9\,534 \cdot 10^{-7} \quad \text{et} \quad \beta = 643 \cdot 10^{-7}$$

$$(C_p)_{t=0} = 33{,}63 \quad \text{et} \quad \rho^{l}_{C_6H_5Cl} = 1{,}12782 \text{ g/cm}^3$$

8. Démontrer à l'aide des équations (III.9) et (III.10) que

$$C_p = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \tag{a}$$

et en vertu du résultat de la solution de l'exemple 4 que

$$\frac{C_V}{C_p} = \frac{(\partial V/\partial p)_S}{(\partial V/\partial p)_T}$$

9. Démontrer qu'à partir de la formule (a), déduite lors de la résolution du problème 8, il s'ensuit que pour le gaz parfait

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

où $k = C_p/C_V$.

10. La densité de l'acide sulfurique liquide (en g/cm³) dans l'intervalle de 0 à 76 °C est donnée par

$$\rho^{l} = 1{,}854 - 0{,}00098t$$

Calculer à l'aide de l'équation (a) du problème 8, de quelle variation de température serait accompagnée l'élévation instantanée de pression (de 1 atm) à $t = 25$, si la dépendance de la capacité thermique spécifique de l'acide sulfurique par rapport à la température dans l'intervalle de 10 à 45 °C était exprimée par

$$\frac{C_p}{M} = 0{,}339 + 0{,}00038t$$

11. La relation entre la densité de l'eau et la température est exprimée comme suit:

t, °C	40	50	60	70	80	90
ρ, g/cm³	0,9922	0,9881	0,9832	0,9778	0,9718	0,9653

En mettant en jeu l'équation (a) du problème 8, déterminer la variation de température de l'eau lors de l'accroissement adiabatique de la pression de $p_1 = 1$ à $p_2 = 100$ dans le cas où $t = 65$ (négliger l'influence de p sur ρ).

Trouver par dérivation graphique les valeurs de $(\partial V/\partial T)_p$ requises pour le calcul. (Echelle recommandée : 1° = 3 mm et 0,01 cm³/g = = 50 mm.)

12. Déterminer la variation d'entropie lors de la fusion de 1 atome-g d'antimoine pour

$$t_{fus} = 630 \quad \text{et} \quad \Delta H_{fus} = 485$$

13. Etablir la variation d'entropie lors de la sublimation de 1 mole de cyclohexane, si $(\Delta H_{fus})_{280} = 628$ et $(\Delta H_{vap})_{298} = 7983$.

14. Estimer l'accroissement d'entropie du propane par unité de volume à $t = -47{,}75$ lorsque la dépendance de la température par rapport à la pression de sa vapeur saturante se traduit par

$$\lg p\,(\text{en mm Hg}) = 6{,}85658 - \frac{798{,}456}{248{,}581 + t}$$

15. Calculer $(\partial S/\partial T)_p$ pour le chlorure de cobalt à $T = 500$, si sa capacité thermique molaire est déterminée par

$$C_p = 14{,}41 + 14{,}60 \cdot 10^{-3} T,$$

16. Trouver la variation d'entropie au cours du chauffage de 1 g de sulfure de nickel de 20 à 80 °C dans le cas où sa capacité thermique moyenne dans l'intervalle de 15 à 100° est égale à ~11,33 cal/(mole·degré).

17. Démontrer que l'équation de l'isentrope du gaz obéissant à l'équation d'état de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

a la forme

$$T\,(V - b)^{R/C_V} = \text{const}$$

18. Démontrer que si la relation entre C_p et la température est exprimée par l'équation (II.9), la dépendance de S par rapport à T se traduit par

$$S_{T_2} - S_{T_1} = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b\,(T_2 - T_1) + \frac{c'}{2}\left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}\right)$$

19. Assimilant l'oxyde de carbone au gaz parfait, trouver son entropie molaire à $t = 200$ et sous $p = 50$, si son entropie à $t = 25$ et sous $p = 1$ est égale à 47,32 cal/(mole·degré) et que la relation entre la capacité thermique et la température soit donnée par

$$C_p = 6{,}60 + 1{,}20 \cdot 10^{-3} T$$

20. Déterminer la variation d'entropie lors du chauffage de 1 mole de sulfure de cadmium de $t_1 = -100$ à $t_2 = 0$, si pour la dépendance de la capacité thermique vis-à-vis de la température dans l'intervalle de 138 à 299 °K, on a établi l'équation suivante:

$$C_p = 3{,}53 + 5{,}31 \cdot 10^{-3} T - 7{,}0 \cdot 10^{-5} T^2$$

21. La capacité thermique du *o*-chlorotoluène a les valeurs suivantes:

t, °C	77,7	99,5	118,5	145
C_p, cal/(g·degré)	0,3503	0,3595	0,3654	0,3756

Trouver la variation d'entropie lors du chauffage isobare de 1 mole de *o*-chlorotoluène de $t_1 = 90$ à $t_2 = 130$.

22. Démontrer que la variation d'entropie due à l'élévation isobare de température de 298,2 °K à T, peut être décrite par l'expression

$$S_T - S_{298} = \frac{H_T - H_{298}}{T} + \int_{298}^{T} \frac{H_T - H_{298}}{T^2}\, dT$$

Comment se servir de cette équation pour le calcul de $S_T - S_{298}$ suivant la dépendance de $H_T - H_{298}$ par rapport à T?

23. En vertu des valeurs de la capacité thermique du chlorure de cadmium, calculées à une haute température, la relation entre l'enthalpie molaire du chlorure de cadmium et la température est exprimée par

T	400	500	600	700	800
$H_T - H_{298}$	1 780	3 720	5 750	7 840	9 900

Déterminer la variation d'entropie lors du chauffage de 1 mole de chlorure de cadmium de $T_1 = 298{,}2$ à $T_2 = 800$.

Pour le calcul, mettre en jeu l'équation déduite lors de la résolution du problème précédent.

24. Trouver la variation d'entropie au cours du chauffage de 1 atome-g de cadmium de $t_1 = 25$ à $t_2 = 727$, si

$$t_{fus} = 321, \quad \Delta H_{fus} = 1\,460,$$

$$(C_p)^{c}_{Cd} = 5{,}46 + 2{,}466 \cdot 10^{-3} T$$

$$(C_p)^{l}_{Cd} = 7{,}13$$

25. 1 mole de gaz parfait occupant un volume de 20 l est soumise à la détente isotherme. A quel volume final la variation d'entropie égale à 9,15 correspond-elle?

26. De combien l'entropie variera-t-elle du fait du changement isotherme d'état de 10 g de crypton, si $V_1 = 50$ l, $p_1 = 1$ et $V_2 = 200$ l, $p_2 = 0{,}25$? (Assimiler le crypton au gaz parfait.)

27. 11,2 l d'azote sont chauffés de $t_1 = 0$ à $t_2 = 50$, en même temps la pression diminue de $p_1 = 1$ à $p_2 = 0{,}01$; trouver la variation d'entropie pour $C_p \approx 7{,}0$. (L'azote est assimilé au gaz parfait.)

28. Déterminer la variation d'entropie lors de la compression isotherme ($t_{p.\,éb.\,n.} = 80$) de la vapeur de benzène de $p_1 = 0{,}4$ à $p_2 = 1$ avec la condensation et le refroidissement consécutifs du benzène liquide jusqu'à $t = 60$ lorsque $(\Delta H_{vap})_{p.\,éb.\,n.} = 7380$ et $(C_p/M)^{l}_{C_6H_6} \approx 0{,}43$ kcal/(g·degré). (Assimiler la vapeur de benzène au gaz parfait.)

29. Démontrer que pour le mélange isotherme de gaz parfaits, se trouvant sous pression p, l'entropie change (par une mole de mélange) d'une quantité

$$-R \sum N_i \ln N_i$$

où N_i est la fraction molaire de l'i-ième constituant du mélange.

30. Trouver la variation d'entropie lors du mélange de 1 l d'hydrogène et de 0,5 l de méthane, si les constituants et le mélange obtenu sont à $t = 25$ et sous $p = 0{,}9$ et que les lois des gaz parfaits soient valables pour eux.

31. Déterminer la variation d'entropie au cours de la séparation de 1 mole de mélange gazeux parfait en constituants (à p et T constantes).

32. Trouver la variation d'entropie lors de l'étranglement de 1 mole de gaz parfait de $p_1 = 5$ à $p_2 = 1$ à $t = 25$.

33. Estimer la variation d'entropie dans un système isolé lors de la détente isotherme de 1 mole de gaz parfait de $V_1 = 50$ l à $V_2 = 100$ l pour les cas:

1) de la dilatation réversible;

2) de la dilatation dans le vide;

3) de la dilatation lors de laquelle il se produit 50 % du travail maximal possible.

34. Dans un récipient, qui contient 1 l d'eau à $t = 20$, on a plongé une lamelle de fer de 10 g et réchauffée jusqu'à 200 °C. Etablir la variation d'entropie dans le cas où

$$(C_p)_{Fe} = 6{,}1 \quad \text{et} \quad (C_p)^{l}_{H_2O} = 18{,}0$$

35. Déterminer la variation d'entropie lors du mélange de 5 kg d'eau à $t_1 = 80$ et de 10 kg d'eau à $t_2 = 20$. Prendre la capacité thermique spécifique de l'eau pour égale à l'unité. Négliger l'influence de la température sur l'entropie et la capacité thermique.

36. On a deux sources thermiques dont les températures sont respectivement portées à 400 et 300 °K et dont les capacités thermiques sont constantes et égales à 25 et 30 cal/mole·degré.

1. Déterminer le travail lors de l'égalisation réversible des températures.

2. Evaluer la température du processus irréversible.

37. Trouver la variation d'entropie lors du contact du contenu de deux récipients, si l'un d'eux renferme 0,5 mole de benzène liquide en équilibre avec 0,5 mole de benzène cristallisé, tandis que l'autre contient 0,8 mole d'eau et 0,2 mole de glace et si ces deux récipients sont compris dans une enveloppe adiabatique. Les données requises pour le calcul sont mentionnées dans le *Tableau 7*.

Tableau 7

Corps	t_{fus}	C_p^l	C_p^c	ΔH_{fus}
C_6H_6 . . .	5,5		29,35	2370
H_2O	0	18,03		1436

38. Calculer la variation d'entropie au cours de la condensation de 1 mole de vapeur d'eau surfondue sous $p = 1$ et à $t = 25$, si

$$p_{298} = 0{,}03229 \text{ kgf/cm}^2$$
$$(\Delta H_{\text{vap}})_{298} = 583{,}2 \text{ kcal/kg}$$
$$(\Delta H_{\text{vap}})_{373} = 538{,}9 \text{ kcal/kg}$$
$$(C_p)^{\text{v}}_{\text{H}_2\text{O}} = 8{,}025 \quad \text{et} \quad (C_p)^{\text{l}}_{\text{H}_2\text{O}} = 18{,}02$$

Négliger la grandeur $(\partial V/\partial T)$ pour l'eau. Faire le calcul par deux procédés.

39. Trouver la variation d'entropie au cours de la liquéfaction réversible de 1 mole de méthane sous $p = 1$, la température initiale est de 25 °C et la température finale est égale à $T_{\text{p. éb. n.}}$ (111,8 °K);

$$(\Delta H_{\text{vap}})_{111{,}8} = 1\,968 \quad \text{et} \quad (C_p)_{\text{CH}_4} = 7{,}8$$

En s'appuyant sur les résultats obtenus, calculer le travail de liquéfaction du méthane en admettant le rendement égal à 10 %.

40. Estimer la variation d'entropie au cours de la réaction

$$\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$$

si la réalisation de cette réaction dans la pile galvanique à $t = 25$ donne $E = 0{,}4900$ V et que les chaleurs de formation de PbCl_2 et AgCl soient —85 500 et — 30 300 respectivement.

Etablir l'entropie du zinc à $t = 25$ pour $S_{\text{AgCl}} = 23{,}0$; $S_{\text{PbCl}_2} = 32{,}6$ et $S_{\text{Ag}} = 10{,}2$. Comparer le résultat obtenu avec la valeur tabulée (15,49).

Calculer la variation d'entropie pour le cas où cette réaction est opérée dans un système isolé.

2. Potentiels thermodynamiques

L'énergie interne U, l'enthalpie H, le potentiel isochore F et le potentiel isobare G sont des potentiels thermodynamiques. La décroissance de ces fonctions dans le processus d'équilibre, qui se déroule à constance des valeurs d'une paire déterminée de paramètres thermodynamiques (S et V, S et p, T et V, T et p respectivement), est égale au travail fourni par le système abstraction faite du travail contre la pression extérieure. Le potentiel isochore et particulièrement le potentiel isobare trouvent une application pratique la plus importante.

Le *potentiel isochore* *) est déterminé par

$$F = U - TS \qquad \text{(III.21)}$$

Le *potentiel isobare* **) est défini par

$$G = H - TS \qquad \text{(III.21a)}$$

*) Termes-synonymes: énergie de Helmholtz, potentiel isotherme à volume constant, potentiel isochore isotherme (énergie libre, énergie utile, fonction du travail).

**) Termes-synonymes: énergie de Gibbs, potentiel isobare isotherme (potentiel thermodynamique, enthalpie libre).

La décroissance de la fonction F en vertu de l'équation

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad \text{(III.22)}$$

est égale au travail maximal fourni par le système à condition qu'il s'y produise une *transformation isotherme réversible*, i.e.

$$-\Delta F = A_{\max} \quad \text{(III.23)}$$

La décroissance de la fonction G conformément à l'équation

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{(III.22a)}$$

est égale au travail maximal de la transformation isobare isotherme réversible diminué du travail contre la pression extérieure (*travail utile maximal*)

$$-\Delta G = A'_{\max} \quad \text{(III.23a)}$$

Si, en particulier, la réaction chimique se déroule dans une pile galvanique

$$-\Delta F = nE\mathfrak{F} + \int_1^2 p\,dV \quad \text{(III.24)}$$

$$-\Delta G = nE\mathfrak{F} \quad \text{(III.24a)}$$

où n est la valence; E, la f.é.m.; $\mathfrak{F}$, le nombre de Faraday.

La relation entre l'effet thermique de la transformation irréversible correspondante et le travail du processus réversible correspondant est décrite par *l'équation de Gibbs-Helmholtz*

$$\Delta F_{V,T} = \Delta U_V + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \quad \text{(III.25)}$$

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_p + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad \text{(III.25a)}$$

Le changement élémentaire des fonctions envisagées est déterminé respectivement par

$$dF = -p\,dV - S\,dT \quad \text{(III.26)}$$

$$dG = V\,dp - S\,dT \quad \text{(III.26a)}$$

En cas de la transformation irréversible, qui a lieu à T, $V =$ $=$ const, le potentiel isochore diminue et au moment où l'équilibre est atteint, il devient minimal; si, au contraire, la transformation est isochore isotherme réversible, il ne variera pas.

En cas de la transformation irréversible, qui évolue à T, $p =$ const, le potentiel isobare diminue et au moment où l'équilibre est atteint, il devient minimal; si, au contraire, la transformation est isobare isotherme réversible, il ne variera pas.

Tous les cas possibles sont englobés par les relations:

$$dF_{V,T} \leqslant 0 \quad \text{et} \quad \Delta F_{V,T} \leqslant 0 \quad \text{(III.27)}$$

$$dG_{p,T} \leqslant 0 \quad \text{et} \quad \Delta G_{p,T} \leqslant 0 \quad \text{(III.27a)}$$

Les potentiels thermodynamiques sont en même temps des *fonctions caractéristiques*, c'est-à-dire des fonctions d'état du système à l'aide desquelles et (ou) de leurs dérivées (de divers ordres) les propriétés thermodynamiques du système peuvent être explicitement décrites: $U = \varphi(V, S)$; $H = \varphi(p, S)$, $F = \varphi(V, T)$ et $G = \varphi(p, T)$.

Exemples

1. Quel sera le signe de la valeur de ΔG pour les processus

1) C_6H_6 (l, $t = 0$) = C_6H_6 (c, $t = 0$)

2) C_6H_6 (l, $t = 5{,}5$) = C_6H_6 (c, $t = 5{,}5$).

et

3) C_6H_6 (l, $t = 10$) = C_6H_6 (c, $t = 10$)

si $t_{fus} = 5{,}5$?

Solution. Puisque à $t = 0$ et $t = 10$ le benzène liquide et le benzène cristallisé ne sont pas en état d'équilibre, ΔG_1 et ΔG_3 ne seront pas nulles, tandis que ΔG_2 ($t = 5{,}5$) sera égale à zéro.

Au premier cas

$$\Delta G_1 = \int_{273,2}^{278,7} -S^{l}_{C_6H_6}\,dT + 0 + \int_{278,7}^{273,2} -S^{c}_{C_6H_6}\,dT$$

car

$$S^{l}_{C_6H_6} > S^{c}_{C_6H_6} \text{ alors } \Delta G_1 < 0$$

c'est-à-dire que le benzène cristallisé sera une phase stable.

Au troisième cas

$$\Delta G_3 = \int_{283,2}^{278,7} -S^{l}_{C_6H_6}\,dT + 0 + \int_{278,7}^{283,2} -S^{c}_{C_6H_6}\,dT > 0$$

autrement dit le benzène liquide sera une phase stable.

2. A $t = -5$, la pression de vapeur saturante au-dessus du benzène cristallisé est égale à 17,1 mm Hg et au-dessus du benzène liquide surfondu, à 19,8 mm Hg.

Trouver la variation du potentiel isobare au cours de la solidification de 1 mole de benzène surfondu à la température mentionnée. (Assimiler la vapeur de benzène au gaz parfait.)

Solution. Réalisons le processus mentalement en trois stades: 1) évaporation réversible du benzène; 2) dilatation de la vapeur jusqu'à la pression d'équilibre au-dessus de la phase cristalline et 3) condensation de la vapeur en phase cristalline. Alors

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

Etant donné que le premier et le troisième stade à p, T = const se déroulent de façon réversible

$$\Delta G_1 = 0 \text{ et } \Delta G_3 = 0$$

Mais ΔG_2, en vertu de (III.26a), est définie par la grandeur

$$\int_1^2 V\,dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p}\,dp$$

donc

$$\Delta G = 4{,}576 \cdot 268{,}2 \lg \frac{17{,}1}{19{,}8} = -78{,}1$$

Le résultat témoigne de l'irréversibilité du processus envisagé.

3. Calculer Q, A, ΔU, ΔS, ΔH, ΔF et ΔG dans la vaporisation réversible de 1 mole d'eau sous p = 0,15 kgf/cm². Pour le calcul se servir des données suivantes: $t_{éb}$ = 53,6 °C; V^g = 10,21 m³/kg; V^l = 0,0010137 m³/kg; ΔH_{vap} = 567,0 kcal/kg.

Solution.

$$Q = 567{,}0 \cdot 18{,}016 = 10\,215$$

$$A = p(V^g - V^l) = \frac{0{,}15 \cdot 10^4\,(10{,}21 - 0{,}00101) \cdot 18{,}016}{426{,}9} = 646$$

$$\Delta U = Q - A = 10\,215 - 646 = 9\,569$$

$$\Delta H = Q = 10\,215$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{10\,215}{53{,}6 + 273{,}2} = 31{,}26$$

$$\Delta F = -A = -646$$

$$\Delta G = 0$$

4. Démontrer que pour le gaz parfait

1) $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S - R$

et

2) $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = -V$

Solution. Etant donné qu'aux variables p et T, G est une fonction caractéristique, on mettra en jeu l'équation (III.21a). La combinant avec les équations (III.21) et (I.2), on aura:

$$F = G - pV$$

Il s'ensuivra:

1) $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

et conformément à la formule de Mendéléev-Clapeyron et à l'équation (III.26a)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S - p\frac{R}{p} = -S - R$$

l'on obtiendra de cette même équation:

$$2)\quad \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - V$$

et en vertu de la formule de Mendéléev-Clapeyron et de l'équation (III.26a)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = V - V - V = -V$$

Problèmes

1. Démontrer que la diminution du potentiel isochore avec l'élévation de température à volume constant est égale à l'entropie, tandis que la diminution du potentiel isochore avec l'accroissement de volume à température constante est égale à la pression.

2. Montrer que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

3. Déterminer la dérivée prise de la variation du potentiel isobare par rapport à la pression à T = const.

Quel sens physique cette grandeur a-t-elle?

4. Quelles formes les équations (III.26) et (III.26a) vont-elles prendre pour le gaz parfait?

5. En se basant sur la solution du problème 4, déterminer la différence entre ΔF et ΔG pour le gaz parfait lors de la transformation isotherme.

6. Pour le calcul de la compressibilité du liquide à T = const, on peut mettre en jeu l'*équation de Byron*

$$\frac{V}{M} = A + \frac{B}{C+p}$$

où A, B et C sont des coefficients, qui dans un intervalle infime de pressions peuvent être considérés comme dépendant uniquement de la température.

Etablir: 1) l'équation décrivant l'influence de p sur G; 2) la variation du potentiel isobare dans la compression de 1 kg d'alcool éthylique de 1 à 500 atm, si pour l'alcool éthylique jusqu'à la pression de 1 000 à 1 300 atm

$$A = 0{,}7598;\ B = 425{,}89;\ C = 1779{,}3$$

7. Trouver ΔG dans la compression de 1 mole de tétrachlorure de carbone liquide de $p_1 = 1$ à $p_2 = 10$ pour $t = 0$, si sa densité à $t = 0$ est égale à 1,63255 g/ml. Négliger la compressibilité du tétrachlorure de carbone dans l'intervalle de pressions mentionné.

8. Calculer ΔG pour les processus:

1) C_6H_6 (l, $p = 1$) = C_6H_6 (g, $p = 0{,}9$)
2) C_6H_6 (l, $p = 1$) = C_6H_6 (g, $p = 1$)
3) C_6H_6 (l, $p = 1$) = C_6H_6 (g, $p = 1{,}1$)

dans le cas où $t_{\text{p. éb. n.}} = 80{,}1$. (Assimiler la vapeur de benzène au gaz parfait.)

Quelles conclusions peut-on tirer en ce qui concerne le sens des processus, si l'on se fonde sur les résultats obtenus?

9. Trouver ΔG et ΔF pour le processus où 1 mole de benzène liquide, se trouvant à $t = 99{,}9$ et sous $p = 15$, est transformée isothermiquement en vapeur saturante; à cette température le coefficient de compression isotherme $\beta = 187 \cdot 10^{-6}$ atm^{-1}, les densités du liquide bouillant et de la vapeur saturante sont respectivement égales à 0,7927 et 0,0047 g/cm^3, tandis que la relation entre la pression de vapeur et la température se traduit par

$$\lg p\,(\text{en mm Hg}) = -\frac{1\,686{,}77}{T} + 7{,}6546$$

La densité du benzène liquide à $t = 99{,}9$ extrapolée pour $p = 0$ est égale à 0,9 g/cm^3 environ.

10. Le travail minimal requis pour la séparation isotherme réversible de 1 mole de solution binaire idéale en constituants purs (assimilant les vapeurs aux gaz parfaits et négligeant le volume du liquide) est donné par

$$A_{\min} = RT\,[N_1 \ln N_1 + (1 - N_1) \ln (1 - N_1)]$$

Estimer le travail de séparation de la solution équimolaire à $t = 25$.

11. La f.é.m. de la pile où a lieu la réaction

$$\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{AgCl}$$

pour $t = 17$ est égale à 1,132 V. Trouver ΔG et ΔF. Négliger le volume de Ag et AgCl. (Assimiler le chlore au gaz parfait.)

12. Les entropies de l'azote, de l'oxygène et de l'oxyde de l'azote à $t = 25$ et sous $p = 1$ valent respectivement 45,78; 49,06 et 50,34 cal/(mole·degré).

Estimer ΔG à $t = 200$ et sous $p = 1$ pour la réaction

$$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}$$

si sous $p = 1$ $\Delta G_{298} = 20\,660$. Considérer que la vitesse de variation de ΔG avec T dans l'intervalle de 298 à 473 °K ne varie pas.

13. A $t = 25$, l'entropie du soufre orthorhombique est égale à 7,62, tandis que l'entropie du soufre monoclinique vaut 7,78 cal/(atome-g·degré). Les chaleurs de combustion sont respectivement égales à —70 940 et —71 020 cal/mole.

Estimer ΔG et ΔF pour le processus

$$S \text{ (soufre orthorhombique)} = S \text{ (soufre monoclinique)}$$

En première approximation négliger la différence des densités du soufre orthorhombique et monoclinique.

Quelle conclusion peut-on tirer du résultat obtenu?

14. En se servant des résultats de la solution de el'xemple 4, trouver la variation d'enthalpie dans le processus

$$C_6H_6\ (l,\ t = -5,\ p = 1) = C_6H_6\ (c,\ t = -5,\ p = 1)$$

si $\Delta S = -8{,}48$ (cf. l'exemple 13, p. 68).

Comparer le résultat avec la valeur trouvée par le procédé thermochimique (—2 360 cal/mole, cf. l'exemple 4).

15. Calculer A, Q, ΔH, ΔU, ΔS, ΔF et ΔG dans la compression isotherme du gaz parfait de $p_1 = 0{,}05$ à $p_2 = 0{,}1$ à $t = 500$.

16. Démontrer la justesse des relations suivantes:

$$U = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{a}$$

$$dG = V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left[V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - S\right] dT \tag{b}$$

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \tag{c}$$

$$C_p - C_V = -T\frac{(\partial^2 F/\partial T\,\partial V)^2\ ^{*)}}{(\partial^2 F/\partial V^2)_T} \tag{d}$$

$$C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \tag{e}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{f}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{g}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{h}$$

17. Démontrer que pour le gaz parfait

1) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = -S + R$

2) $\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = -p$

Pour la résolution, prendre en considération la notion sur les fonctions caractéristiques.

18. Démontrer que H est une fonction caractéristique pour les variables p et S.

*) Cf. l'équation (d) dans l'énoncé du problème 6, p. 73.

CHAPITRE IV

GAZ RÉELS

1. Relation pression-volume-température-composition

La relation entre p, V et T pour le *gaz* sous les pressions modérées peut être trouvée d'après l'*équation de Van der Waals*

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \qquad \text{(IV.1)}\ ^{*)}$$

et l'*équation de Berthelot*

$$pV=RT\left[1+\frac{9pT_{cr}}{128Tp_{cr}}\left(1-6\frac{T_{cr}^2}{T^2}\right)\right] \qquad \text{(IV.2)}$$

sous les hautes pressions, à l'aide de l'*équation de Beattie-Bridgman*

$$pV^2=RT\left[V+B_0\left(1-\frac{b}{V}\right)\right]\left(1-\frac{c}{VT^3}\right)-A_0\left(1-\frac{a}{V}\right) \qquad \text{(IV.3)}$$

sous les très hautes pressions, d'après l'*équation de Rosen*

$$pV = A + Bp + CT \qquad \text{(IV.4)}$$

La compressibilité du gaz est calculée d'après les données expérimentales en vertu de la valeur du coefficient de compressibilité

$$Z\equiv\frac{pV}{RT} \qquad \text{(IV.5)}$$

La relation entre p, V, T et la composition des *mélanges de gaz* est déterminée par plusieurs procédés tels que

1) association de la loi d'additivité des pressions partielles (*loi de Dalton*)

$$p = \sum p_i \quad \text{ou} \quad p_i = N_i p \qquad \text{(IV.6)}$$

avec l'équation d'état du gaz pur;

2) association de la loi d'additivité des volumes partiels (*loi d'Amagat*)

$$V = \sum V_i \quad \text{ou} \quad V_i = N_i V \qquad \text{(IV.7)}$$

avec l'équation d'état du gaz pur;

*) Les constantes a et b nécessaires au calcul sont données dans l'*Appendice VII*, les valeurs de p_{cr} et t_{cr}, dans l'*Appendice VIII*.

3) la combinaison des constantes de l'équation d'état du gaz pur ; ainsi on peut se servir de l'équation (IV.3) où

$$A_0 = [\sum N_i \sqrt{(A_0)_i}]^2 \quad a = \sum N_i a_i$$

$$B_0 = \sum N_i (B_0)_i \quad b = \sum N_i b_i \quad c = \sum N_i c_i \qquad \text{(IV.8)}$$

4) mise en jeu du coefficient de compressibilité des mélanges gazeux ;

5) calcul d'après les équations d'état des mélanges de gaz, particulièrement à l'aide de l'*équation de Bartlett*

$$p = p_1^\circ N_1 + p_2^\circ N_2 + \dots \qquad \text{(IV.9)}$$

6) mise en jeu de l'équation de *Kritchevski-Kazarnovski*, qui pour les mélanges binaires prend la forme suivante :

$$p = p_1^\circ N_1 + p_2^\circ N_2 + a N_1 N_2 (p_1^\circ - p_2^\circ) \qquad \text{(IV.10)}$$

Dans les équations (IV.9) et (IV.10) p, p_1° et p_2° sont prises pour le même volume molaire (égal au volume molaire du mélange).

Le calcul des relations p-V-T et p-V-T-N est aussi démontré p. 150.

Exemples

1. A l'aide de l'équation (IV.1) établir quel volume doit occuper 1 kg de méthane pour qu'à $t = 0$ sa pression constitue 400 atm.

Comparer le résultat de la solution avec le calcul d'après la formule de Mendéléev-Clapeyron et avec la valeur expérimentale de $V = 58{,}52$.

Solution. Le calcul est fait par la méthode de sélection. A titre d'orientation, on adopte que

$$V = \frac{RT}{p} + a = \frac{82{,}06 \cdot 273{,}2}{400} + 42{,}78 = 56{,}05 + 42{,}78 = 98{,}83$$

alors

$$p = \frac{82{,}06 \cdot 273{,}2}{98{,}83 - 42{,}78} - \frac{2{,}264 \cdot 10^6}{98{,}83^2} = 168{,}2$$

ce qui est inférieur à la pression imposée.

Sachant que $V = 60$, on a :

$$p = \frac{82{,}06 \cdot 273{,}2}{60 - 42{,}78} - \frac{2{,}264 \cdot 10^6}{60^2} = 673$$

ce qui dépasse sensiblement la pression imposée.

Etant donné que $V = 70$, on trouve:

$$p = \frac{82{,}06 \cdot 273{,}2}{70 - 42{,}78} - \frac{2{,}264 \cdot 10^6}{70^2} = 361{,}6$$

ce qui est inférieur à une valeur donnée.

V étant égal à 65, alors

$$p = \frac{82{,}06 \cdot 273{,}2}{65 - 42{,}78} - \frac{2{,}264 \cdot 10^6}{65^2} = 473{,}1$$

Suivant le diagramme V-p (fig. 7), on trouve par interpolation que $V \approx 67{,}9$, ce qui diffère de 16 % par rapport à la valeur expérimentale. Un écart si important est conditionné par le fait que la pression est très haute.

Le volume de 1 kg de méthane est égal à

$$\frac{67{,}9}{16{,}04} \cdot \frac{1\,000}{1\,000} = 4{,}23 \text{ dm}^3$$

Le calcul d'après la formule de Mendéléev-Clapeyron donne:

$$V = \frac{82{,}06 \cdot 273{,}2}{400} = 56{,}05$$

ce qui diffère de 4,2 % de la valeur expérimentale.

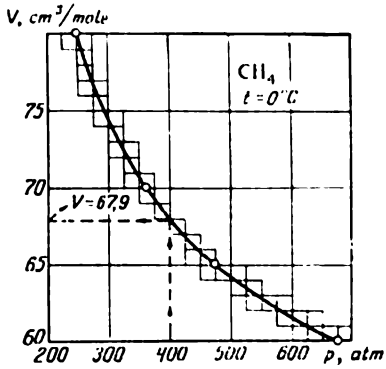


Fig. 7

La bonne coïncidence de la valeur calculée à partir d'une équation moins exacte avec la valeur expérimentale est conditionnée par le fait que sous des pressions voisines de $p = 400$, l'isotherme $pV = \varphi(p)$ (à $t = 0$) pour le méthane passe au voisinage de l'horizontale $pV = \varphi(p)$ du gaz parfait.

2. En se servant des valeurs de la compressibilité de l'éthane à $t = 204{,}4$, présentées fig. 8, calculer la pression dans le réservoir d'une capacité de 0,5 m³, s'il contient 100 kg d'éthane.

Résoudre ce même problème par le procédé graphique.

Solution. Le volume molaire est égal à

$$V = \frac{0{,}5 \cdot 1\,000 \cdot 1\,000}{\frac{100 \cdot 1\,000}{30{,}07}} = 150{,}3$$

c'est pourquoi conformément à l'équation (IV.5)

$$p = \frac{82{,}06 \cdot 477{,}6}{150{,}3} \cdot Z = 260{,}7\ Z$$

Le calcul est effectué à l'aide de la méthode des approximations successives. A titre d'orientation, on prend

$$Z = 1$$

alors $p = 260{,}7$; dans la figure 8 cette pression correspond à $Z = 0{,}888$, ce qui diffère de la valeur admise.

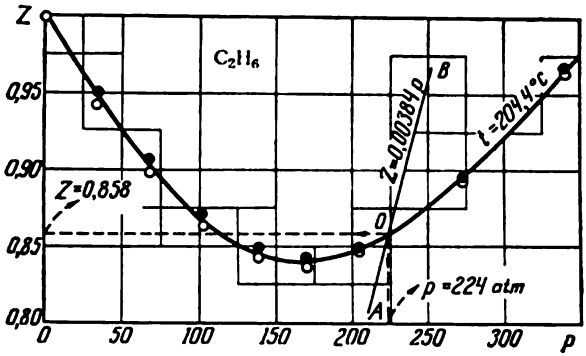


Fig. 8

Admettant que $Z = 0{,}86$, on obtient alors $p = 224{,}2$; dans la figure 8 $Z = 0{,}858$.

On trouve définitivement :

$$p = 224$$

Solution graphique : l'équation trouvée, reliant p et Z, est écrite sous la forme :

$$Z = 0{,}00384p$$

La droite AB (fig. 8) répond à cette équation ; cette droite coupe l'isotherme $Z = \varphi(p)$ au point où $Z = 0{,}858$ et $p = 224$ (point O).

3. En s'appuyant sur les données mentionnées ci-après, évaluer la température dans le réservoir d'une capacité de 20 dm³, qui contient 5 kg de propane sous une pression de 100 atm.

t . . .	100	107,8	125	150	200	253,2	297,3	336,2
$Z_{p=100}$	0,3563	0,3696	0,3913	0,4726	0,6642	0,7932	0,8603	0,8962

Solution. En vertu de (IV.5)

$$T = \frac{pV}{ZR} = \frac{100 \cdot \dfrac{20}{\dfrac{5 \cdot 1\,000}{44{,}09}}}{Z \cdot 0{,}08206} = \frac{215}{Z} \text{ ou } Z = \frac{215}{T}$$

Ensuite à partir des données mentionnées dans l'énoncé, on construit le diagramme $Z = \varphi(t)$ (fig. 9; courbe KL). On y porte la courbe correspondant à l'équation trouvée (courbe AB). L'intersection de ces courbes fournit le résultat cherché

$$t = 157\ °C$$

Si sous les conditions imposées le propane avait les propriétés du gaz parfait ($Z = 1$), la température serait égale à 215 °K (—58 °C).

4. Jusqu'à quelle pression faut-il comprimer le mélange azote + + hydrogène (1 : 3) pour qu'à $t = 0$ $V = 54{,}6$?

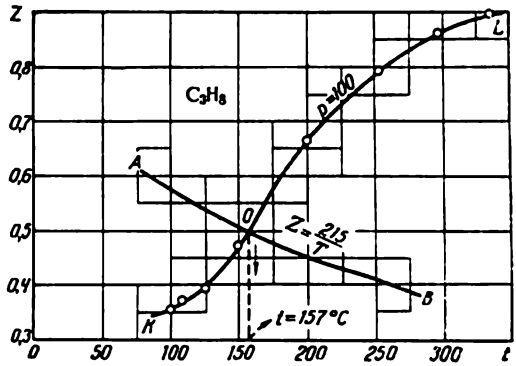


Fig. 9

Faire le calcul en se basant sur l'équation établie par résolution commune des équations (IV.1) et (IV.7).

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $p = 600$.

Solution. Puisque

$$V = N_1V_1^\circ + N_2V_2^\circ$$

où V_1° et V_2° sont les volumes molaires des constituants purs sous une pression égale à la pression du mélange, on a

$$54{,}6 = 0{,}25V_{N_2}^\circ + 0{,}75V_{H_2}^\circ$$

ou

$$V_{H_2}^\circ = 72{,}8 - 0{,}333V_{N_2}^\circ$$

Le calcul aboutit aux valeurs de $V_{N_2}^\circ$ et de $V_{H_2}^\circ$ telles que leur substitution dans (IV.1) donne $p_{N_2}^\circ = p_{H_2}^\circ$; réalisons le calcul par le choix des valeurs (cf. *Tableau 8*).

Tableau 8

Valeur expérimentale de $V_{N_2}^\circ$	Valeurs calculées de		
	$V_{H_2}^\circ$	$p_{N_2}^\circ$	$p_{H_2}^\circ$
55	54,48	921,4	721,6
60	52,82	673,2	767,2
57	53,82	803,5	739,0
58,5	53,32	732,6	752,8

Ensuite on construit le diagramme $p^\circ_{H_2}$-$p^\circ_{N_2}$ (fig. 10) et l'on trouve le point où

$$p^\circ_{H_2} = p^\circ_{N_2} = 749$$

ce qui diffère de 24,8 % par rapport à la valeur expérimentale.

Un si grand écart est conditionné par l'inexactitude de l'équation (IV.1) sous les très hautes pressions.

5. La relation entre les volumes molaires du méthane et de l'hydrogène et la pression à $t = 0$ est exprimée par les données suivantes:

p	80	120	160	200	250	300	400	500	600
$V^\circ_{CH_4}$ . .	229,0	141,2	103,4	85,31	73,31	66,44	58,52	54,05	51,09
$V^\circ_{H_2}$						90,17	71,70	60,52	53,13

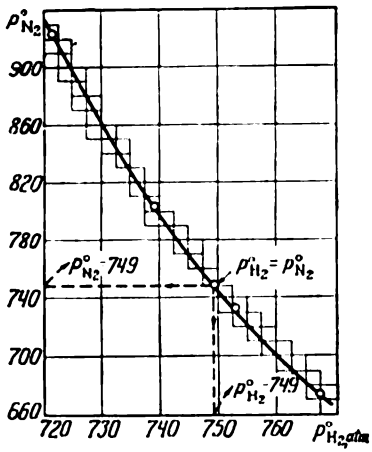


Fig. 10

Etablir la pression sous laquelle doit se trouver le mélange constitué de 33,1 % de méthane et de 66,9 % d'hydrogène pour que 1 mole de ce mélange occupe un volume de 58,72 cm³ à $t = 0$. Effectuer le calcul en partant du coefficient de compressibilité du mélange et en se servant de l'équation (IV.7).

Comparer le résultat obtenu avec la valeur expérimentale (500 atm).

Solution. Les valeurs des volumes citées dans l'énoncé de l'exemple sont à calculer d'après l'équation (IV.5) en Z_{CH_4} et Z_{H_2}; on obtiendra alors:

p . . .	80	120	160	200	250	300	400	500	600
Z_{CH_4} . .	0,817	0,756	0,738	0,761	0,817	0,889	1,041	1,205	1,367
Z_{H_2}						1,207	1,279	1,350	1,422

Ensuite, on porte les isothermes $Z = \varphi(p)$ sur le diagramme (fig. 11) et par la méthode des approximations successives on trouve à l'aide du dessin la pression du mélange de gaz.

Prenons $p = 500$; alors $Z_{CH_4} = 1{,}2055$ et $Z_{H_2} = 1{,}350$, de ce fait

$$Z = N_{CH_4} \cdot Z_{CH_4} + N_{H_2} \cdot Z_{H_2} = 0{,}331 \cdot 1{,}2055 + 0{,}669 \cdot 1{,}350 = 1{,}301$$

et

$$p = \frac{ZRT}{V} = \frac{1{,}301 \cdot 82{,}06 \cdot 273{,}2}{58{,}72} = 496{,}7$$

ce qui diffère de la valeur imposée.

Si l'on considère que $p = 490$,

$$Z = 0{,}331 \cdot 1{,}188 + 0{,}669 \cdot 1{,}343 = 1{,}292$$

et

$$p = \frac{1,292 \cdot 82,06 \cdot 273,2}{58,72} = 493,3$$

ce qui ne coïncide pas non plus avec la valeur admise de p.

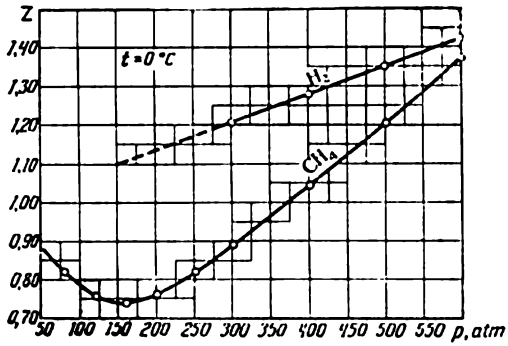


Fig. 11

Supposons que $p = 480$; alors

$$Z = 0,331 \cdot 1,173 + 0,669 \cdot 1,336 = 1,282$$

et

$$p = 489,5$$

On trouve par interpolation la valeur définitive de

$$p \approx 495,3$$

ce qui diffère de 0,94 % de la valeur expérimentale.

6. Résoudre l'exemple 5 en partant du coefficient de compressibilité du mélange et de l'équation (IV.6). Pour le calcul se servir des coefficients de compressibilité du méthane et de l'hydrogène présentés fig. 11.

Solution.

$$V^{\circ}_{CH_4} = \frac{58,72}{0,331} = 177,4 \quad \text{et} \quad V^{\circ}_{H_2} = \frac{58,72}{0,669} = 87,77$$

Conformément à l'équation (IV.5)

$$Z_{CH_4} = \frac{p_{CH_4} \cdot 177,4}{82,06 \cdot 273,2} = 0,007913 p_{CH_4}$$

et

$$Z_{H_2} = \frac{p_{H_2} \cdot 87,77}{82,06 \cdot 273,2} = 0,003915 p_{H_2}$$

Adoptons $p_{CH_4} = 80$; de ce fait

d'après la figure 11 $Z_{CH_4} = 0{,}817$

en vertu de (IV.5) $Z_{CH_4} = 0{,}633$

Prenons $p_{CH_4} = 120$; alors

d'après la figure 11 $Z_{CH_4} = 0{,}756$

en vertu de (IV.5) $Z_{CH_4} = 0{,}9496$

Admettons $p_{CH_4} = 100$; donc

d'après la figure 11 $Z_{CH_4} = 0{,}782$

en vertu de (IV.5) $Z_{CH_4} = 0{,}7913$

Suivant les valeurs de p et Z_{CH_4} obtenues, on construit les courbes de dépendance de Z_{CH_4} de p, trouvée d'après la figure 11 à l'aide de l'équation (IV.5) ; l'intersection de ces courbes répond aux valeurs cherchées de

$$Z_{CH_4} = 0{,}786 \quad \text{et} \quad p_{CH_4} = 99{,}3$$

Supposons que $p_{H_2} = 400$; donc

d'après la figure 11 $Z_{H_2} = 1{,}279$

en vertu de (IV.5) $Z_{H_2} = 1{,}566$

Prenons $p_{H_2} = 300$; alors

d'après la figure 11 $Z_{H_2} = 1{,}207$

en vertu de (IV.5) $Z_{H_2} = 1{,}174$

Admettons $p_{H_2} = 350$; donc

d'après la figure 11 $Z_{H_2} = 1{,}242$

en vertu de (IV.5) $Z_{H_2} = 1{,}370$

On aura par interpolation graphique (voir plus haut) :

$$Z_{H_2} = 1{,}215 \quad \text{et} \quad p_{H_2} = 310{,}3$$

Par conséquent,

$$p = 99{,}3 + 310{,}3 = 409{,}6$$

ce qui diffère de 18,1 % par rapport à la valeur expérimentale.

La comparaison des résultats de la résolution des exemples 5 et 6 montre que pour le mélange envisagé sous des conditions données l'équation (IV.7) est juste et que l'exactitude de l'équation (IV.6) est insuffisante.

7. Calculer à l'aide de l'équation (IV.9) la pression sous laquelle doit se trouver le mélange constitué de 33,1 % de méthane et 66,9 % d'hydrogène pour que $V = 58{,}72$ à $t = 0$.

Pour le calcul se servir des valeurs suivantes de la compressibilité du méthane et de l'hydrogène à $t = 0$:

p	250	300	400	500	600	700
$V^{\circ}_{CH_4}$	73,31	66,44	58,52	54,05	51,09	
$V^{\circ}_{H_2}$			71,70	60,52	53,13	47,91

Comparer le résultat obtenu avec la valeur expérimentale de $p = 500$ et avec le résultat de la résolution des exemples 5 et 6.

Solution. On porte les valeurs de $V^{\circ}_{CH_4}$ et $V^{\circ}_{H_2}$ sur le diagramme (fig. 12) et on trouve par interpolation qu'à $V = 58,72$

$$p^{\circ}_{H_2} = 519 \quad \text{et} \quad p^{\circ}_{CH_4} = 396$$

C'est pourquoi conformément à l'équation (IV.9)

$$p = 519 \cdot 0,669 + 396 \cdot 0,331 = 478,3$$

ce qui diffère de 4,3 % de la valeur expérimentale.

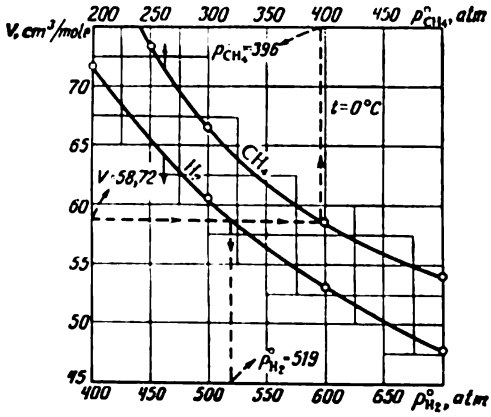


Fig. 12

8. Les pressions de l'azote, de l'hydrogène et du mélange azote + + hydrogène (1 : 3), calculées pour les mêmes densités d'après les coefficients de compressibilité respectifs, sont égales à

ρ	0,0010	0,0010	0,0018	0,0018
t	—100	—50	0	100
$p^{\circ}_{N_2}$	377	170	631	1 013
$p^{\circ}_{H_2}$	367	214	567	782
p	369	207	578	818

Etablir 1) l'équation (IV.10) pour le mélange azote + hydrogène; 2) la pression du mélange répondant, à $t = 0$, aux volumes molaires de ce mélange: 57,82; 54,60; 49,54 et 45,75 cm³.

Pour le calcul se servir des valeurs expérimentales de la compressibilité de l'azote et de l'hydrogène à $t = 0$

p	500	600	800	1 000
Z_{N_2}	1,3885	1,5214	1,7959	2,0641
Z_{H_2}	1,3500	1,4226	1,5665	1,7101

Comparer les résultats du calcul avec les valeurs expérimentales respectivement égales à 550, 600, 700 et 800 atm.

Solution. 1) A partir des valeurs citées on calcule:

$$\Delta = \frac{p-(0{,}25p^{\circ}_{N_2}+0{,}75p^{\circ}_{H_2})}{0{,}25\cdot 0{,}75}$$

en fonction de $p^{\circ}_{H_2} - p^{\circ}_{N_2}$. On obtient alors:

$p^{\circ}_{H_2} - p^{\circ}_{N_2}$ . .	44	—10	—64	—231
Δ	21,3	—2,7	—26,7	—116,0

Ensuite, on construit le diagramme en coordonnées $\Delta = \varphi\,(p^{\circ}_{H_2} - p^{\circ}_{N_2})$ (fig. 13). Par les points obtenus (et par l'origine des coordonnées) on trace une droite; la tangente de son angle d'inclinaison est égale à

$$a \approx 0{,}5$$

L'équation (IV.10) prendra alors la forme:

$$p = 0{,}25\cdot p^{\circ}_{H_2} + 0{,}75\cdot p^{\circ}_{N_2} + \\ + 0{,}5 N_{H_2} N_{N_2} (p^{\circ}_{H_2} - p^{\circ}_{N_2})$$

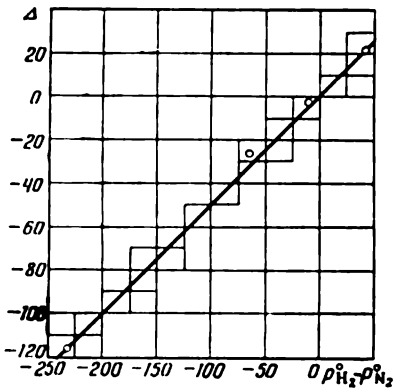


Fig. 13

2) En calculant, à partir des coefficients de compressibilité de l'azote et de l'hydrogène cités dans l'énoncé, les volumes molaires de ces éléments sous des pressions données, on construit le diagramme (fig. 14). Traçant les isochores répondant aux volumes molaires du mélange indiqués dans l'énoncé de l'exemple, on trouve:

V	57,82	54,60	49,54	45,75
$p^{\circ}_{N_2}$	579	658	830	1 031
$p^{\circ}_{H_2}$	533	578	666	751

Ensuite, on calcule à l'aide de l'équation déduite la pression du mélange:

$$p_{V=57{,}82} = 0{,}25\cdot 579 + 0{,}75\cdot 533 + 0{,}5\cdot 0{,}188\,(-46) = 540{,}2$$

$$p_{V=54{,}60} = 0{,}25\cdot 658 + 0{,}75\cdot 578 + 0{,}5\cdot 0{,}188\,(-80) = 590{,}5$$

$$pV_{=49,54} = 0{,}25 \cdot 830 + 0{,}75 \cdot 666 + 0{,}5 \cdot 0{,}188\,(-164) = 691{,}6$$

$$pV_{=45,75} = 0{,}25 \cdot 1\,031 + 0{,}75 \cdot 751 + 0{,}5 \cdot 0{,}188\,(-280) = 794{,}7$$

L'erreur moyenne de calcul constitue 1,31 %.

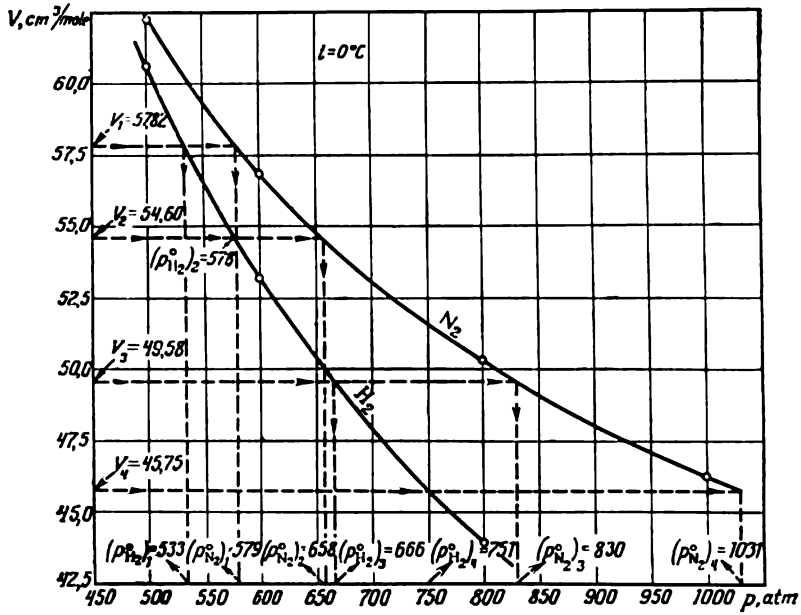


Fig. 14

Problèmes

1. Estimer, à l'aide des équations (IV.1) et (IV.2), la pression sous laquelle se trouvera le méthane à $t = 25$, si $V = 267$.

Comparer le résultat avec la valeur calculée d'après la formule de Mendéléev-Clapeyron et avec la valeur expérimentale de $p = 80$.

2. Quelle forme le diagramme aura-t-il, si l'on porte en coordonnées p-T les isochores pour le gaz obéissant à l'équation (IV.1)?

3. Une des conditions limites auxquelles doit satisfaire toute équation d'état du gaz réel est la condition

$$\lim_{1/T \to 0} \frac{V}{T} = \frac{R}{p}$$

Démontrer que l'équation (IV.1) est valable dans ce cas.

4. Démontrer que sous basses pressions, l'équation (IV.1) peut être mise sous la forme:

$$pV = RT\,(1 - Bp) \quad \text{où} \quad B = \frac{1}{RT}\left(\frac{a}{RT} - b\right)$$

A l'aide de cette équation, faire le calcul proposé au problème 1; comparer les résultats obtenus avec celui de la solution du problème 1.

5. Le point critique est le point d'inflexion sur l'isotherme p-V.

1. Trouver la valeur des paramètres critiques, si l'équation (IV.1) est valable pour le corps.

2. Démontrer que les constantes de cette équation d'état sont égales à

$$a = \frac{27R^2T_{cr}^2}{64p_{cr}} \quad \text{et} \quad b = \frac{RT_{cr}}{8p_{cr}}$$

6. L'équation (IV.2) dans sa forme initiale était

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$$

où

$$a = \frac{16}{3} p_{cr} \cdot V_{cr}^2 \cdot T_{cr}; \quad b = \frac{1}{4} V_{cr}; \quad R = \frac{32}{9} \frac{p_{cr} \cdot V_{cr}}{T_{cr}}$$

Quelles admissions permettent de déduire l'équation (IV.2) à partir de l'équation citée dans l'énoncé du problème présent?

7. Sous quelle pression le méthanol se trouve-t-il, si sa densité à $t = 270$ est de 0,09 g/cm³?

Faire le calcul au moyen de l'équation (IV.3). Pour le méthanol, on obtient les constantes de l'équation (IV.3) suivantes: $A_0 = 33{,}309$; $a = 0{,}092463$; $B_0 = 0{,}60362$; $b = 0{,}099268$ et $c = 320\,310$ ($R = 0{,}08206$).

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $p = 81{,}90$.

8. En plus du coefficient de compressibilité, déterminé par l'équation (IV.5), on met en jeu le coefficient de compressibilité déterminé par la formule

$$Z' = \frac{pV}{p_0V_0}$$

où (p_0V_0) est le produit de pV à $t = 0$ et sous $p = 1$.

Déduire l'équation reliant Z et Z'.

9. Pour l'hydrogène on peut établir l'équation (IV.4) de la manière suivante (cf. problème 8):

$$Z' = 0{,}990 + 0{,}721 \cdot 10^{-3}p + 0{,}376\ 10^{-2}t$$

Trouver V_{H_2} sous $p = 1\,000$ et à $t = 25$.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $V = 48{,}82$.

10. A l'aide des résultats obtenus lors de la résolution du problème 5, déterminer la valeur du coefficient de compressibilité Z au point critique, si l'équation (IV.1) est juste pour le gaz.

Comparer le résultat obtenu avec le résultat calculé à l'aide de l'équation (IV.5) et en s'appuyant sur les données mentionnées ci-après (cf. valeurs de p_{cr} et t_{cr} dans l'*Appendice VIII*).

Corps	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	CO	CO_2	Cl_2	Ne	O_2	SO_3
V_{cr}	99,2	137	134	89,9	96,1	124	41	74,3	126

11. Démontrer que si pour le mélange gazeux les équations (IV.1) et (IV.6) sont valables, alors

$$p = RT \sum \frac{N_i}{V - N_i b_i} - \frac{1}{V^2} \sum a_i N_i^2$$

12. Jusqu'à quelle pression faut-il comprimer 1 mole de mélange azote + hydrogène (1 : 3) pour que son volume constitue 54,6 cm³ à $t = 0$?

Faire le calcul au moyen de l'équation déduite au cours de la résolution du problème précédent.

Comparer le résultat avec la valeur obtenue dans l'hypothèse du caractère parfait du mélange, ainsi qu'avec le résultat de la solution de l'exemple 4. La valeur expérimentale est égale à 600 atm.

13. Déterminer la pression sous laquelle se trouvera une mole de mélange constitué de 53 % de méthane et 47 % d'azote pour que son volume à $t = 100$ soit égal à 159 cm³. Faire le calcul à l'aide de l'équation (IV.8) pour le cas où $(A_0)_{CH_4} = 2{,}2769$; $a_{CH_4} = 18{,}55 \times 10^{-3}$; $(B_0)_{CH_4} = 55{,}87 \cdot 10^{-3}$; $b_{CH_4} = -15{,}87 \cdot 10^{-3}$; $c_{CH_4} = 128\,300$ et $(A_0)_{N_2} = 1{,}3445$; $a_{N_2} = 26{,}17 \cdot 10^{-3}$; $(B_0)_{N_2} = 50{,}46 \cdot 10^{-3}$; $b_{N_2} = -6{,}91 \cdot 10^{-3}$; $c_{N_2} = 42\,000$ ($R = 0{,}08206$).

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $p = 200$.

14. Évaluer la pression sous laquelle se trouve le mélange constitué de 64,4 % d'hydrogène, 25,0 % d'azote et 10,6 % de méthane, si à $t = 0$ son volume est conforme à la valeur de $Z' = 1{,}3653$ (cf. problème 8).

Pour le mélange ternaire l'équation (IV.10) aura la forme:

$$p = p_1^\circ N_1 + p_2^\circ N_2 + p_3^\circ N_3 + a_{1,2} N_1 N_2 (p_1^\circ - p_2^\circ) + \\ + a_{2,3} N_2 N_3 (p_2^\circ - p_3^\circ) + a_{1,3} N_1 N_3 (p_1^\circ - p_3^\circ)$$

Les coefficients de l'équation (IV.10) pour les mélanges binaires sont égaux à $a_{N_2, H_2} = 0{,}468$; $a_{N_2, CH_4} = 0{,}464$ et $a_{H_2, CH_4} = 0{,}560$.

La compressibilité de l'hydrogène, de l'azote et du méthane purs se traduit par

p	100	200	300	400
Z'_{H_2}	1,0639	1,1336	1,2045	1,2775
Z'_{N_2}	0,9848	1,0355	1,1335	1,2557
Z'_{CH_4}	0,7845	0,7631	0,8886	1,0468
p	500	600	800	1 000
Z'_{H_2}	1,3500	1,4226	1,5665	1,7101
Z'_{N_2}	1,3885	1,5214	1,7959	2,0641
Z'_{CH_4}	1,2086	1,3709	1,6894	2,0000

Comparer le résultat obtenu avec le résultat calculé d'après l'équation (IV.9) et avec la valeur expérimentale de $p = 500$.

2. Fugacité

Les méthodes de calcul de la fugacité reposent sur l'intégration des équations

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{RT} \tag{IV.11}$$

et

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{H^* - H}{RT^2} \tag{IV.12}$$

traduisant la dépendance de la fugacité par rapport à la pression et à la température. Dans l'équation (IV.12) la grandeur $H^* - H$ est égale à la variation d'enthalpie molaire lors de la détente du gaz à partir d'une pression donnée jusqu'à la pression infiniment petite.

Pour le calcul graphique on se sert de l'équation

$$RT \ln f = RT \ln p - \int_0^p \alpha \, dp \tag{IV.13}$$

où

$$\alpha = \frac{RT}{p} - V \tag{IV.14}$$

La grandeur $\int_0^p \alpha \, dp$ est définie soit comme une aire limitée par l'isobare p et les isothermes des gaz parfait et réel (jusqu'à leur intersection), soit, ce qui est plus commode, comme une aire sous l'isotherme $\alpha = \varphi(p)$, limitée par l'axe des ordonnées et l'isobare p.

La méthode analytique de calcul de la fugacité consiste à déterminer $\int_1^2 V \, dp$ dans (IV.11) à l'aide de telle ou telle équation d'état; dans les cas où il est préférable de remplacer la relation entre V et p par la dépendance de p par rapport à V, on pourra se servir de la relation

$$\ln f = \ln p^* + \frac{1}{RT}\left(pV - RT - \int_{V_\infty}^{V} p \, dV\right) \tag{IV.15}$$

où V_∞ est le volume molaire sous la pression infinitésimale p^*.

Sous les pressions comparativement basses, pour le calcul de la fugacité on met en jeu l'équation approchée

$$f = \frac{p^2}{p_{\text{part}}} = pZ \tag{IV.16}$$

où Z est le coefficient de compressibilité.

La fugacité des liquides et solides, se trouvant en équilibre avec la vapeur, est égale à la fugacité de la vapeur; le calcul pour une autre pression est fait par intégration de l'équation (IV.11) dans les limites de $p_{\text{vap. sat.}}$ jusqu'à une valeur donnée de p.

La relation entre la fugacité et la température se traduit par l'équation (IV.12), qui peut prendre la forme suivante:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \int_0^p (\mu C_p)\, dp \qquad \text{(IV.17)}$$

où μ est l'effet d'étranglement différentiel.

La fugacité d'un constituant du mélange gazeux est calculée suivant l'équation

$$RT \ln f_i = RT \ln p + RT \ln N_i - \int_0^p (V_{\text{part}} - \overline{V}_i)\, dp \qquad \text{(IV.18)}$$

où $\overline{V}_i$ est le volume molaire partiel.

La *règle de fugacité* donnée ci-dessous sert à l'estimation approchée

$$f_i = f_i^\circ N_i \qquad \text{(IV.19)}$$

où f_i° est la fugacité du constituant pur sous la pression du mélange; N_i, la fraction molaire du constituant.

La relation entre la fugacité du constituant du mélange et la pression à T, N = const est déterminée à l'aide de l'équation (IV.11) où le volume molaire V est remplacé par le volume molaire partiel $\overline{V}_i$. La dépendance de la fugacité vis-à-vis de la température à p, N = const est définie au moyen de l'équation (IV.12); le numérateur du deuxième membre de cette équation représente la différence entre l'enthalpie du constituant du mélange sous la pression infinitésimale et son enthalpie sous une pression donnée. En ce qui concerne le calcul, voir aussi p. 150.

Exemples

1. Calculer la fugacité de l'ammoniac à $t = 200$ et sous $p = 100$ et 400, si

p	20	60	100	150	200	250	300	400
V . . .	1 866	570,8	310,9	176,7	107,4	74,18	59,60	47,68

Solution. En s'appuyant sur les données citées dans l'énoncé, on calcule à l'aide de (IV.14) les valeurs de α et on obtient:

p	20	60	100	150	200	250	300	400
α . . .	75,0	76,2	77,4	82,1	86,7	81,12	69,82	49,38

Ensuite, on construit l'isotherme $\alpha = \varphi(p)$ (fig. 15).
On trouve par intégration graphique:

$$\int_0^{100} \alpha\, dp \approx 7\,590$$

En vertu de (IV.13)

$$\lg f = \lg 100 - \frac{1}{2{,}303 \cdot 82{,}06 \cdot 473{,}2} \cdot 7\,590 = 1{,}9151$$

d'où

$$f = 82{,}2$$

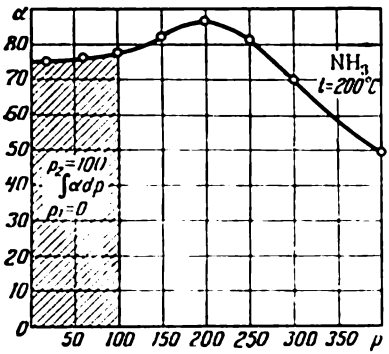


Fig. 15

De cette même manière on trouve sous $p = 400$

$$f = 187$$

2. Démontrer à l'aide de la relation (IV.15) que la fugacité du gaz obéissant à l'équation d'état (IV.1) peut être calculée d'après la formule

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

Solution. Puisque

$$p\,dV = \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV$$

alors

$$\int_{V_\infty}^{V} p\,dV = \int_{V_\infty}^{V} \frac{RT}{V-b}\,dV - \int_{V_\infty}^{V} \frac{a}{V^2}\,dV = RT \ln \frac{V-b}{V_\infty - b} +$$

$$+ \frac{a}{V} - \frac{a}{V_\infty} \approx RT \ln \frac{V-b}{V_\infty} + \frac{a}{V} = RT \ln \frac{V-b}{RT} + RT \ln p^* + \frac{a}{V}$$

En vertu de (IV.1)

$$pV - RT = \frac{RTb}{V-b} - \frac{a}{V}$$

D'où, conformément à l'équation (IV.15), on tire:

$$\ln f = \ln p^* + \frac{1}{RT}\left(\frac{RTb}{V-b} - \frac{a}{V} - RT \ln \frac{V-b}{RT} - RT \ln p^* - \frac{a}{V}\right)$$

ou

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

3. La pression de vapeur d'eau saturante à $t = 155$ est égale à 5,54 kg/cm², tandis que le volume de vapeur est 0,3464 m³/kg. Calculer la fugacité de l'eau bouillante à $t = 155$.

Solution. Vu que la fugacité du liquide bouillant est égale à la fugacité de sa vapeur saturante et que la pression n'est pas haute, on fait le calcul au moyen de l'équation (IV.16):

$$f = \frac{p^2}{p_{\text{parf}}} = p^2 \frac{V}{RT} = \left(\frac{5,54}{1,033}\right)^2 \frac{0,3464 \cdot 18,02}{0,08206 \cdot 428,2} = 5,11$$

On voit que la fugacité de l'eau diffère approximativement de 5 % par rapport à la pression de sa vapeur saturante.

4. La fugacité de l'ammoniac à $t = 200$ et sous $p = 100$ est égale à 82,2 atm (cf. la solution de l'exemple 1).

Trouver f_{NH_3} à $t = 225$ et sous $p = 100$ et comparer avec la valeur exacte égale à 85,25. Pour le calcul mettre en jeu l'équation (IV.12) et l'équation

$$H_2 - H_1 = \frac{9}{128} \frac{RT_{\text{cr}}}{p_{\text{cr}}} \left(1 - 18 \frac{T_{\text{cr}}^2}{T^2}\right) (p_2 - p_1)$$

(cf. l'exemple 2, p. 110).

Solution. Intégrant l'équation (IV.12), on aura:

$$\ln \frac{f_{T_2}}{f_{T_1}} = \frac{H^* - H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Dans ce cas, conformément à l'équation (IV.12)

$$H^* - H = \frac{9 \cdot 1,987 \cdot 405,6}{128 \cdot 111,5} \left(1 - \frac{18 \cdot 405,6^2}{473,2^2}\right) (0 - 100) = 621$$

En première approximation, considérant cette valeur dans l'intervalle de 200 à 225 °C comme constante, on trouve:

$$\lg \frac{f_{498}}{82,2} = \frac{621}{4,576} \left(\frac{1}{473,2} - \frac{1}{498,2}\right) = \frac{621 \cdot 25}{4,576 \cdot 498,2 \cdot 473,2}$$

ou

$$\lg f_{498} = 1,9149 + 0,0144 = 1,9293$$

Donc,

$$f_{498} = 85,0$$

ce qui diffère de 0,3 % par rapport à la valeur exacte.

5. La compressibilité de l'éther éthylique liquide à $t = 0$ dans l'intervalle de p de 1 à 1 400 peut être calculée d'après l'équation

$$\frac{V}{M} = 0,7598 + \frac{425,89}{1779,3 + p}$$

Calculer la fugacité de l'éther liquide à $t = 0$ et sous $p = 1\,000$, si pour $t = 0$ la pression de sa vapeur saturante est égale à 185,3 mm Hg.

Solution. Intégrant l'équation (IV.11) dans les limites de $p_{\text{vap.sat.}}$ à p, on aura:

$$RT \ln \frac{f}{f_{\text{vap. sat.}}} = \int_{p_{\text{vap.sat.}}}^{p} V\,dp$$

Admettons que sous $p = 185,3$ mm Hg (0,244 atm) la fugacité de la vapeur est égale à sa pression, alors

$$\lg \frac{f}{0,244} = \frac{1}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 273,2} \int_{0,244}^{1\,000} V\,dp$$

L'intégrale est déterminée graphiquement; on calcule alors à l'aide de l'équation imposée dans l'énoncé, les volumes spécifiques sous $p = 1$, 200, 400, 600, 800 et 1 000 et l'on construit le diagramme en coordonnées $V = \varphi(p)$. On obtient:

$$\lg f = \lg 0,244 + \frac{74,12}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 273,2 \cdot 950} = 0,7512$$

d'où

$$f = 5,62$$

Problèmes

1. En s'appuyant sur les résultats obtenus lors de la résolution de l'exemple 1, trouver la variation du potentiel isobare dans la détente isotherme de 1 mole d'ammoniac de $p_1 = 400$ à $p_2 = 100$ pour $t = 200$.

Estimer la variation du potentiel isobare si, sous des conditions données, on peut assimiler l'ammoniac au gaz parfait.

2. Calculer, à l'aide de l'équation déduite au cours de la résolution de l'exemple 2, la fugacité de l'ammoniac à $t = 200$ et sous $p = 100$ et confronter avec la valeur trouvée lors de la résolution de l'exemple 1, si $V = 310,9$.

Comparer le résultat avec la valeur exacte de $f = 82,2$ (cf. la solution de l'exemple 1).

3. Les valeurs de α pour le méthane à $t = 0$ sont égales à

$$\alpha_{p=80} = 51,20 \quad \text{et} \quad \alpha_{p=120} = 45,60$$

Déterminer les constantes de l'équation (IV.1) pour le méthane et calculer la fugacité sous $p = 40$, 80, 120, 160 et 200.

Comparer les résultats avec les valeurs exactes respectivement égales à 36,28; 65,94; 90,72; 112,3 et 132,6 atm.

4. Démontrer, à l'aide de l'équation (IV.11), que dans le cas où l'équation (IV.2) est valable, la fugacité du gaz peut être calculée comme suit:

$$\ln f = \ln p + \frac{9T_{\text{cr}}}{128 p_{\text{cr}} \cdot T} \left(1 - 6\frac{T_{\text{cr}}^2}{T^2}\right) p$$

En mettant en jeu cette équation, trouver la fugacité de l'ammoniac à $t = 200$ et sous $p = 100$; cf. les valeurs de t_{cr} et p_{cr} dans l'*Appendice VIII*. Comparer le résultat avec la valeur exacte de $f = 82{,}2$ (cf. la solution de l'exemple 1) et avec le résultat trouvé lors de la résolution du problème 2.

5. Démontrer, au moyen de l'équation (IV.11), que la fugacité du gaz obéissant à l'équation (IV.3) mise sous la forme

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4}$$

peut être déterminée comme suit:

$$\ln f = \ln RT - \ln V + \frac{1}{RTV}\left(2\beta + \frac{3\gamma}{2V} + \frac{4\delta}{3V^2}\right)$$

où

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}$$

$$\gamma = -RTB_0 b + A_0 a - \frac{RB_0 c}{T^2} \text{ et } \delta = \frac{RB_0 bc}{T^2}$$

En s'aidant de cette équation, calculer la fugacité du méthanol à $t = 300$ et sous $p = 200$, si $V = 114$.

Les constantes de l'équation (IV.3) nécessaires au calcul sont celles du problème 7 (p. 96); exprimer le volume en dm³.

6. En mettant en jeu l'équation (IV.16), estimer la fugacité de l'ammoniac à $t = 200$ et sous $p = 100$, V étant égal à 310,9.

Comparer le résultat avec la valeur exacte de $f = 82{,}2$ et avec les résultats trouvés lors de la résolution des problèmes 2 et 4.

7. Démontrer, à l'aide de l'équation (IV.13), que

$$\ln f = \ln p - \int_0^p (1 - Z)\frac{dp}{p}$$

En s'appuyant sur cette équation, calculer la fugacité de l'éthane à $t = 104{,}4$ et sous $p = 60$, si les coefficients de sa compressibilité sont égaux à

Z	0,9508	0,8999	0,8476	0,7939	0,7394
p	13,61	27,22	40,82	54,43	68,04

Comparer le résultat avec celui calculé d'après l'équation (IV.16).

8. La relation entre la pression de vapeur saturante et la température au-dessus du *n*-butane liquide dans l'intervalle de —0,5 à +75 °C se traduit par

$$\lg p = 4{,}11248 - \frac{1030{,}34}{251{,}41 + t}$$

Trouver la fugacité du *n*-butane à $t = 16$, si à cette température la densité de sa vapeur saturante est égale à 0,00490 g/cm³.

Peut-on négliger la différence entre la fugacité et la pression de la vapeur saturante, si l'exactitude supposée de l'équation imposée dans l'énoncé constitue ~ 1 % ?

9. Les volumes molaires partiels de l'hydrogène à $t = 0$ pour le mélange contenant 60 % d'hydrogène et 40 % d'azote ont les valeurs suivantes :

p	50	100	200	300	400
$\overline{V}_{H_2}$	466,4	241,3	129,1	91,1	72,5

Calculer à l'aide de l'équation (IV.18) la fugacité de l'hydrogène dans le mélange sous $p = 400$.

3. Capacité thermique

La relation entre la capacité thermique et la pression se traduit par

$$C_p = C_p^\circ - T \int_{p^\circ}^{p} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp = C_p^\circ + T \int_{p^\circ}^{p} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial T^2}\right)_p dp \qquad \text{(IV.20)}$$

où C_p° est la capacité thermique sous la pression p° tellement basse qu'elle permet de considérer que le gaz est parfait et que la capacité thermique ne dépend pas de la pression.

L'intégrale figurant dans (IV.20) est déterminée en se basant sur la relation p-V-T et sur les données expérimentales ou bien à l'aide d'une équation d'état telle qu'elle permette d'obtenir des valeurs assez exactes des dérivées secondes de V par rapport à T.

Si, sous hautes pressions, les valeurs de l'enthalpie sont connues, on mettra en jeu l'équation

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(IV.21)}$$

pour évaluer la capacité thermique.

La capacité thermique peut être aussi calculée par intégration de l'équation

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -\mu \left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p - C_p \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(IV.22)}$$

où μ est l'effet d'étranglement différentiel (p. 112).

En ce qui concerne le calcul de la capacité thermique des gaz réels, cf. également p. 150.

Exemples

1. Démontrer qu'en respectant l'équation (IV.1), on peut mettre l'équation (IV.20), exprimant la relation entre C_p et p, sous la forme :

$$C_p = C_p^\circ + \frac{2a}{RT^2} p - \frac{3ab}{R^2T^3} p^2$$

Quelles conclusions peut-on tirer de l'analyse de cette équation ?

Solution. Il résulte de l'équation (IV.1) que

$$V=\frac{RT}{p}-\frac{a}{pV}+\frac{ab}{pV^2}+b\approx\frac{RT}{p}-\frac{a}{RT}+\frac{abp}{R^2T^2}+b$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{p}+\frac{a}{RT^2}-\frac{2abp}{R^2T^3}$$

Donc,

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p=-\frac{2a}{RT^3}+\frac{6abp}{R^2T^4}$$

et en vertu de (IV.20)

$$C_p=C_p^\circ-T\int_{p^\circ}^{p}\left(\frac{-2a}{RT^3}+\frac{6abp}{R^2T^4}\right)dp=C_p^\circ+\int_{p^\circ}^{p}\frac{2a}{RT^2}\,dp-\int_{p^\circ}^{p}\frac{6abp}{R^2T^3}\,dp$$

Vu que $p^\circ = 0$, on aura définitivement:

$$C_p\approx C_p^\circ+\frac{2a}{RT^2}\,p-\frac{3ab}{R^2T^3}\,p^2$$

D'où il s'ensuit que a) aux hautes températures et pressions peu élevées, la capacité thermique s'accroît avec la pression d'une manière approximativement linéaire; b) sous hautes pressions le dernier terme est grand et, de ce fait, la courbe $C_p = \varphi(p)$ passe par le maximum, qui est particulièrement accusé aux basses températures.

2. La figure 16 donne les valeurs expérimentales et calculées de l'effet d'étranglement différentiel μ pour le méthane sous $p = 50$ et à diverses températures.

En se servant de l'équation

$$C_p^\circ=3{,}4+19{,}5\cdot10^{-3}T-50{,}6\cdot10^{-7}T^2$$

trouver la grandeur $(\partial C_p/\partial p)_T$ à $t = 100$ et en admettant la dépendance linéaire de C_p par rapport à p (pour T = const), calculer C_p sous $p = 50$ et à $t = 100$.

Comparer le résultat avec la valeur de $C_p = 10{,}1$ trouvée par manipulation des données expérimentales concernant la compressibilité du méthane.

Solution. Faire le calcul suivant l'équation (IV.22).

A $t = 100$

$$C_p^\circ=3{,}4+19{,}5\cdot10^{-3}\cdot373{,}2-50{,}6\cdot10^{-7}\cdot373{,}2^2=9{,}97$$

$$\left(\frac{\partial C_p^\circ}{\partial T}\right)_p=19{,}5\cdot10^{-3}-101{,}2\cdot10^{-7}\cdot373{,}2=15{,}72\cdot10^{-3}$$

En recourant à la figure 16, on trouve qu'à $t = 100$

$$\mu\approx0{,}235 \text{ et } \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p=-0{,}001385$$

de sorte que

$$\left(\frac{\partial C_p^\circ}{\partial p}\right)_T = -0{,}235\cdot 15{,}72\cdot 10^{-3} - 9{,}97\,(-0{,}001385) = 0{,}0101$$

ou, après l'intégration dans l'hypothèse que la dépendance C_p par

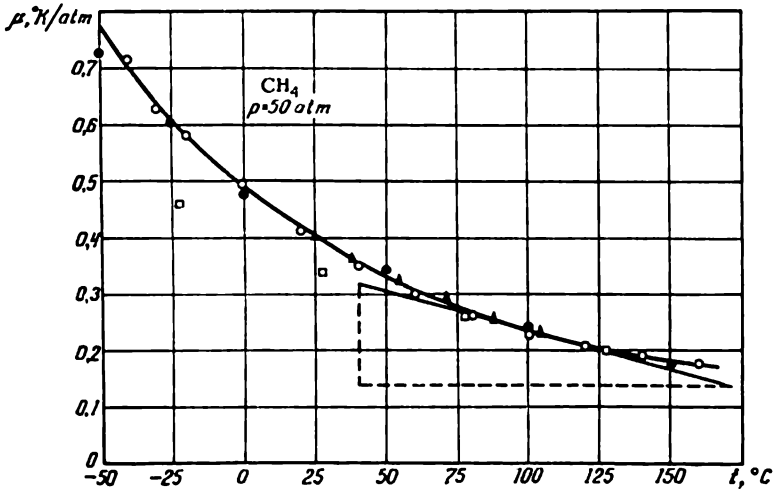


Fig. 16

rapport à p est linéaire, on a:

$$C_p = C_p^\circ + 0{,}0101p \approx 9{,}97 + 0{,}5 = 10{,}47$$

Ce résultat diffère de 3,7 % de la valeur imposée dans l'énoncé de l'exemple.

Problèmes

1. Démontrer que si l'équation (IV.1) est juste pour le gaz, l'expression générale

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(cf. le problème 6, p. 73) prend la forme suivante:

$$C_p - C_V \approx R + \frac{2a}{RT^2}\,p$$

Quelles conclusions peut-on tirer de l'analyse de cette équation?

2. Démontrer que pour le gaz obéissant à l'équation (IV.2) on peut mettre l'équation (IV.20) sous la forme:

$$C_p \approx C_p^\circ + \frac{81}{32}\,\frac{RT_{cr}^3}{p_{cr}T^3}\,p$$

En se servant de l'équation déduite, trouver C_p° pour le n-pentane gazeux à $t = 100$, si $C_{p=1} = 34{,}7 \pm 0{,}2$; se servir des valeurs de t_{cr} et p_{cr} données dans l'*Appendice VIII*.

Peut-on dans ce cas négliger la différence entre $C_{p=1}$ et C_p°?

3. Trouver la capacité thermique molaire du méthane à $t = 100$ et sous $p = 100$.

Faire le calcul à l'aide de

1) l'équation déduite lors de la résolution de l'exemple 1;

2) l'équation établie au cours de la résolution du problème 2.

Mettre en jeu la dépendance $C_p^\circ = \varphi(T)$ imposée dans l'énoncé de l'exemple 2 et les constantes de l'équation (IV.1), ainsi que les valeurs de t_{cr} et p_{cr} données dans les *Appendices VII* et *VIII* respectivement.

Comparer le résultat du calcul avec la valeur expérimentale de $C_p = 10{,}8$.

4. Trouver la différence entre C_p et C_V pour le méthane à $t = 100$ et sous $p = 50$. Les valeurs nécessaires au calcul sont à prendre dans l'*Appendice VII*.

Le calcul est à faire au moyen de l'équation déduite au cours de la résolution du problème 1.

Comparer les résultats du calcul avec la valeur expérimentale de 2,6 cal/(degré·mole).

5. Si l'on se sert de l'équation (IV.3) pour déterminer $(\partial^2 V/\partial T^2)_p$, l'équation (IV.20), après une certaine simplification, sera transformée en formule approchée

$$C_p = C_p^\circ + \left[\frac{2A_0}{RT^2} + \frac{12c}{T^4}\right] p$$

où A_0 et c sont les constantes de l'équation (IV.3).

Calculer suivant cette équation C_p du méthane à $t = 100$ et sous $p = 100$, si pour lui $A_0 = 2{,}2769$ et $c = 12{,}83 \cdot 10^4$ ($R = 0{,}08206$), et $C_p^\circ = 9{,}6$.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $C_p = 10{,}8$.

6. La relation entre C_V et V dans la transformation isotherme est donnée par

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

(cf. l'exemple 3, p. 63).

Démontrer que dans le cas où l'on respecte l'équation (IV.1), la capacité thermique isochore à $T = \text{const}$ ne dépend pas du volume.

7. Peut-on mettre en jeu l'équation (IV.4)

$$pV = A + Bp + CT$$

pour calculer la relation entre C_p et p?

8. On donne ci-après la dépendance de l'enthalpie de la vapeur d'eau surchauffée par rapport à la température à $p = 120$ kgf/cm²:

t, °C	330	340	350	360	370	380	390	400
H, kcal/kg . . .	654,0	668,9	681,3	692,5	702,7	712,1	720,9	729,2

Trouver $(C_p)^{v}_{H_2O}$ sous $p = 120$ kgf/cm² et à $t = 352$. Comparer le résultat avec la valeur expérimentale égale à 1,2 kcal/(kg·degré).

9. Evaluer $(\partial C_p/\partial p)_T$ pour l'air à $T = 300$, si les dépendances de l'effet d'étranglement différentiel et des capacités thermiques par rapport à la température se traduisent par

$$\mu = -0{,}1975 + \frac{138{,}3}{T} - \frac{319{,}0}{T^2} \text{ et } C_p \approx 6{,}50 + 0{,}001T$$

4. Enthalpie

L'enthalpie est calculée au moyen de l'équation

$$H - H^\circ = \int_{T^\circ}^{T} C_p\, dT + \int_{p^\circ}^{p} \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \qquad \text{(IV.23)}$$

où H° est la valeur de l'enthalpie pour une certaine valeur de p° et de T°, par exemple à $t = 0$ et sous $p = 1$.

On détermine le second terme du deuxième membre de l'équation (IV.23), qui tient compte de l'influence de la pression sur l'enthalpie, en se fondant sur la relation p-V-T et les données expérimentales ou bien à l'aide de l'équation d'état; si le calcul est fait à partir des valeurs de Z (IV.5) ou μ (IV.26), l'équation (IV.23) prendra alors la forme suivante:

$$H - H^\circ = \int_{T^\circ}^{T} C_p\, dT - \int_{p^\circ}^{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \frac{RT^2}{p}\, dp \qquad \text{(IV.24)}$$

et

$$H - H^\circ = \int_{T^\circ}^{T} C_p\, dT - \int_{p^\circ}^{p} (\mu C_p)\, dp \qquad \text{(IV.25)}$$

Le calcul successif au moyen des équations (IV.24) et (IV.25) permet de vérifier l'exactitude des valeurs expérimentales.

En ce qui concerne le calcul de l'enthalpie des gaz réels, cf. également p. 150.

Exemples

1. Trouver la variation d'enthalpie lors de la conversion de 1 mole de méthane de l'état $p^\circ = 1$ et $t^\circ = 0$ jusqu'à l'état $p = 200$ et $t = 200$. Pour le calcul se servir des données suivantes:

sous $p = 1$

t	0	50	100	150	200
C_p, cal/(g·degré) . . .	0,514	0,562	0,609	0,653	0,696

à $t = 200$

p	10	40	60	100	140	160	180	200
V	3 879	968	644,7	388,0	279,2	245,2	219,3	198,6
$T/V\cdot(\partial V/\partial T)_p$ . .	1,016	1,060	1,088	1,135	1,171	1,182	1,191	1,176

Solution. Conformément aux données imposées dans l'énoncé de l'exemple, la variation d'enthalpie conditionnée par l'élévation de

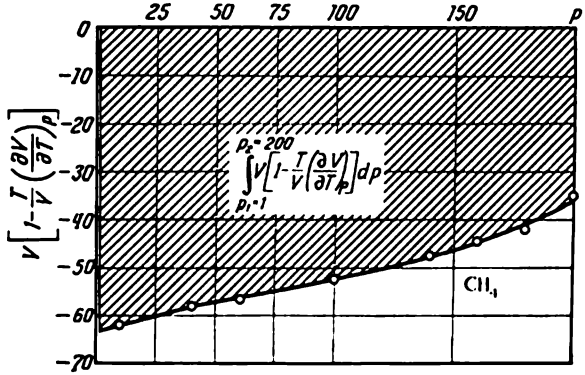


Fig. 17

température est calculée sous basse pression, et la variation d'enthalpie due à l'accroissement de la pression est déterminée à la haute température. Du fait que la modification des propriétés n'est pas fonction du chemin du processus, la variation totale d'enthalpie est égale à la valeur cherchée.

Puisque dans le cas donné on est en présence de la variation linéaire de C_p à partir de t, il est plus simple de déterminer le premier terme du deuxième membre de l'équation (IV.23) de la manière analytique. D'après les données imposées dans l'énoncé

$$\int_0^{200} C_p\,dt = \frac{0{,}514+0{,}696}{2}\cdot 200\cdot 16{,}04 = 1\,941 \text{ cal/mole}$$

Le second terme de l'équation (IV.23) est trouvé en recourant au diagramme (fig. 17):

$$V\left[1-\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] = \varphi(p)$$

$$\int_1^{200} V\left[1-\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp = -10\,300 \text{ cm}^3\cdot\text{atm } (= -249 \text{ cal/mole})$$

Donc,

$$\Delta H = 1\,941 + (-249) = 1\,692$$

2. Démontrer que la relation entre l'enthalpie et la pression pour le gaz obéissant à l'équation (IV.2) se traduit par

$$H_2 - H_1 = \frac{9}{128}\frac{RT_{cr}}{p_{cr}}\left(1 - 18\frac{T_{cr}^2}{T^2}\right)(p_2 - p_1)$$

Solution. Etant donné que la relation entre l'enthalpie et la pression est donnée par

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(cf. le problème 5, p. 73), il faut déterminer les valeurs de V et $T\,(\partial V/\partial T)_p$. Pour ce faire, on met l'équation (IV.2) sous la forme:

$$V = \frac{RT}{p}\left[1 + \frac{9}{128}\frac{pT_{cr}}{Tp_{cr}}\left(1 - 6\frac{T_{cr}^2}{T^2}\right)\right] = \frac{RT}{p} + \frac{9RT_{cr}}{128p_{cr}}\left(1 - 6\frac{T_{cr}^2}{T^2}\right)$$

ou

$$V = \frac{RT}{p} + \frac{9}{128}\frac{RT_{cr}}{p_{cr}} - \frac{54}{128}\frac{RT_{cr}^3}{p_{cr}T^2}$$

d'où

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{108}{128}\frac{RT_{cr}^3}{p_{cr}T^3} \quad \text{et} \quad T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RT}{p} + \frac{108}{128}\frac{RT_{cr}^3}{R_{cr}T^2}$$

De la sorte

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RT}{p} + \frac{9}{128}\frac{RT_{cr}}{p_{cr}} -$$

$$-\frac{54}{128}\frac{RT_{cr}^3}{p_{cr}T^2} - \frac{RT}{p} - \frac{108}{128}\frac{RT_{cr}^3}{p_{cr}T^2} =$$

$$= \frac{9}{128}\frac{RT_{cr}}{p_{cr}}\left(1 - 6\frac{T_{cr}^2}{T^2} - 12\frac{T_{cr}^2}{T^2}\right) = \frac{9}{128}\frac{RT_{cr}}{p_{cr}}\left(1 - 18\frac{T_{cr}^2}{T^2}\right)$$

En intégrant cette équation, on obtient l'expression cherchée.

3. La figure 18 illustre la relation entre les coefficients de compressibilité de l'éthane et la température sous pressions différentes (moyennes parmi les données expérimentales disponibles).

Trouver la variation d'enthalpie lors de la compression isotherme de 1 mole d'éthane de $p_1 = 17$ jusqu'à $p_2 = 68$, si $t = 104{,}4$.

Comparer le résultat avec les valeurs de $H_{p=17,01} = 113{,}30$ cal/g et de $H_{p=68,04} = 95{,}36$ cal/g trouvées à partir de la relation entre la capacité thermique et la température.

Solution. Aux points sur les isobares où $t = 104{,}4$, on trace les tangentes et l'on détermine $(\partial Z/\partial T)_p$. On obtient les résultats sui-

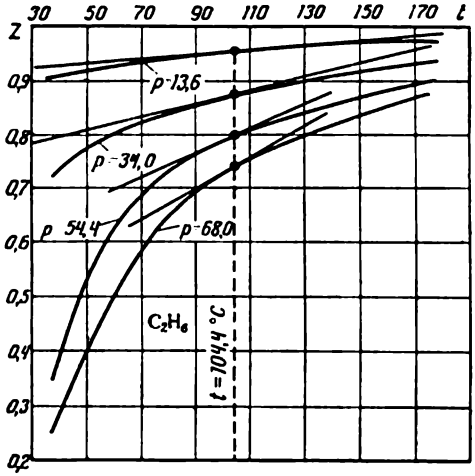


Fig. 18

vants :

p	13,6	34,0	54,4	68,0
$(\partial Z/\partial T)_p \cdot 10^3$	0,467	1,24	2,26	2,91
$(\partial Z/\partial T)_p \cdot RT^2/p$ . . .	9,73	10,2	11,8	12,1

Ensuite, on construit le diagramme $(\partial Z/\partial T)_p \cdot RT^2/p = \varphi(p)$ (fig. 19). En vertu de l'équation (IV.24) la valeur cherchée est définie par l'aire limitée par les ordonnées $p_1 = 17$ et $p_2 = 68$, l'axe des abscisses et la droite construite, Cette aire est équivalente à $\Delta H \approx$ ≈ 560.

Le résultat obtenu est en bon accord avec la valeur imposée dans l'énoncé de l'exemple du fait que $(113{,}30 - 95{,}36) \cdot 30{,}07 = 539$ cal.

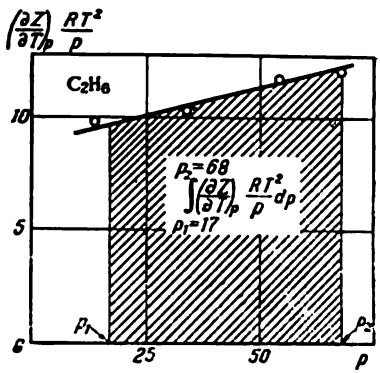


Fig. 19

Problèmes

1. A l'aide de l'équation (IV.23) déduire l'équation pour le calcul de la variation d'enthalpie lors de la compression isotherme du gaz obéissant à l'équation (IV.1).

2. Calculer, à partir de l'équation déduite lors de la résolution de l'exemple 2, la variation d'enthalpie molaire de l'ammoniac au

cours de sa dilatation de $p_1 = 1$ jusqu'à la pression infinitésimale (quand le gaz se comporte comme un gaz parfait), si $t = 20$; mettre en jeu les valeurs de t_{cr} et p_{cr} présentées dans l'*Appendice VIII*.

Peut-on négliger la valeur trouvée si l'exactitude de la manipulation des données expérimentales à partir desquelles on a calculé l'enthalpie de l'ammoniac sous hautes pressions ($p > 100$), est estimée à 1-3 % et que la valeur de H à $t = 200$ et sous $p = 20$ (pression à partir de laquelle on a effectué le calcul) diffère de 134 cal de la valeur de H sous $p = 1$?

3. En se servant de l'équation (IV.23), démontrer la justesse de l'équation (IV.24).

4. Trouver la variation d'enthalpie lors de la compression de l'ammoniac de $p_1 = 20$ jusqu'à $p_2 = 200$, si $t = 200$. Pour le calcul se servir des valeurs du volume molaire de l'ammoniac à diverses pressions et températures présentées dans le *Tableau 9*.

Tableau 9

t \ p	20	40	60	80	100	125	150	175	200
150	1633	760,7	468,1	319,4	226,7	150,2	66,40	51,66	46,88
175	1752	831,2	522,2	366,6	271,7	194,0	139,7	93,30	72,94
200	1866	892,7	570,8	408,2	310,9	231,6	176,7	136,7	107,4
225	1978	956,7	616,1	445,5	342,9	260,4	204,7	164,9	135,1
250	2089	1 016	659,1	480,3	373,2	287,1	229,2	193,5	157,1

5. Calculer la variation d'enthalpie dans la compression isotherme de 1 mole d'isobutane ($t = 87{,}8$) de $p_1 = 0$ jusqu'à $p_2 = 15$ en tenant compte des valeurs suivantes de l'effet d'étranglement différentiel et de la capacité thermique pour l'isobutane à $t = 87{,}8$:

p	0	1	2,72	5,44	8,51	11,91	15,31
μ	0,60	0,76	1,00	1,31	1,56	1,76	1,90
C_p, cal/(mole·degré)	0,4293	0,4332	0,4406	0,4542	0,4735	0,5019	0,5431

5. Effet d'étranglement

L'*effet d'étranglement différentiel* (*coefficient de Joule-Thomson*) est donné par

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T\,(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p} \qquad \text{(IV. 26)}$$

dont le numérateur du deuxième membre est déterminé soit à l'aide des données expérimentales concernant la compressibilité, soit d'après l'équation d'état respective.

Au *point d'inversion* (T_{inv}, p_{inv}) l'effet d'étranglement différentiel change le signe en signe inverse.

L'équation (IV.26) peut être présentée comme suit :

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \qquad \text{(IV.27)}$$

ou

$$\mu = -\frac{RT^2}{C_p p}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(IV.28)}$$

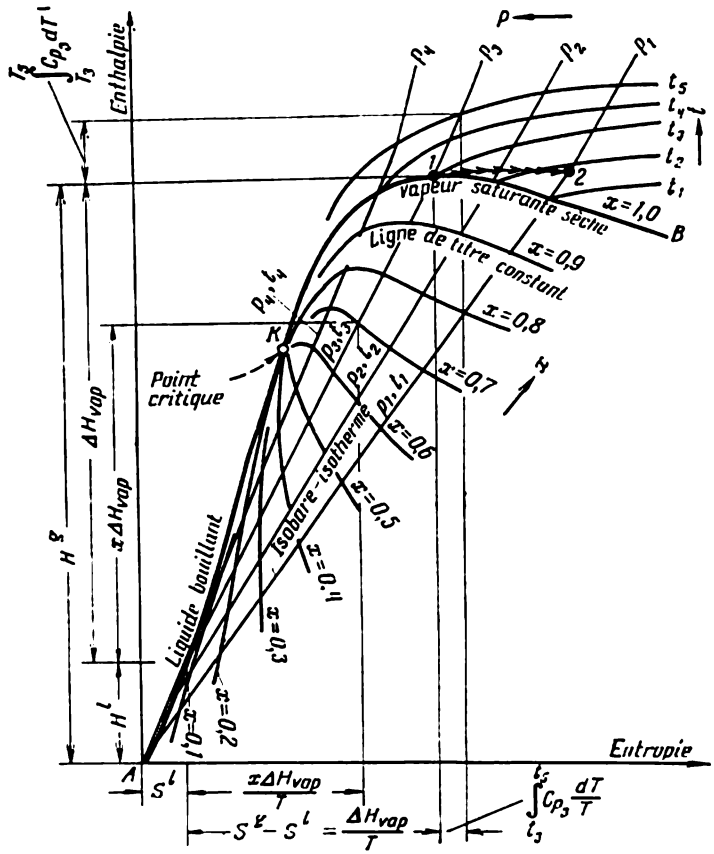


Fig. 20

Pour le calcul on se sert aussi de l'équation

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \ln C_p}{\partial p}\right)_T - \mu\left(\frac{\partial \ln C_p}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(IV.29)}$$

En général, l'*effet d'étranglement intégral*

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu\, dp$$

est déterminé graphiquement à l'aide du diagramme H-S (fig. 20) ou du diagramme T-S (fig. 21) en se basant sur la condition $H_1 = H_2$ et sur les grandeurs p_1, t_1 et p_2 (ligne *1-2* sur les fig. 20 et 21). En outre, on peut aussi se servir des tables des propriétés thermodynamiques, ainsi que de l'intégration directe de la dépendance de μ par rapport à p (graphique ou analytique).

En ce qui concerne le calcul de l'effet d'étranglement, cf. également p. 155.

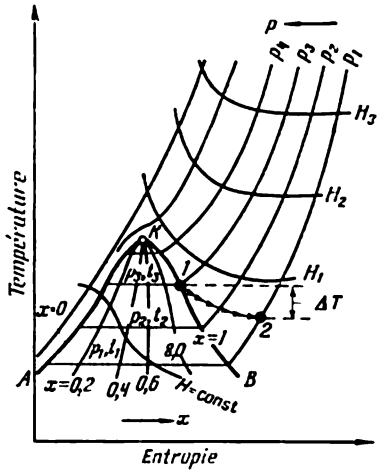


Fig. 21

Exemples

1. Sous $p = 200$ et à $t = 225$, la capacité thermique de l'ammoniac $C_p = 20{,}5$.

Pour l'ammoniac sous $p = 200$, la relation entre le volume molaire et la température est exprimée par les données suivantes:

t	175	200	225	250	275
V	72,94	107,4	135,1	157,1	176,8

Trouver l'effet d'étranglement différentiel à $t = 225$.

Solution. D'après les données imposées dans l'énoncé du problème, on construit l'isobare $V = \varphi(T)$ et l'on trouve par dérivation graphique qu'à $t = 225$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 1$$

Alors, conformément à l'équation (IV.26),

$$\mu = \frac{498{,}2 \cdot 1 - 135{,}1}{20{,}5 \cdot 41{,}29} = 0{,}429$$

2. Démontrer que pour le gaz obéissant à (IV.1), l'équation (IV.26) prendra la forme

$$\mu \approx \frac{(2a/RT) - b - (3abp/RT^2)}{C_p}$$

Comment peut-on simplifier cette dernière équation pour les basses pressions et les hautes températures?

Solution. Il résulte de l'équation (IV.1) que

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - b + \frac{2a}{RT} - \frac{3abp}{R^2T^2}$$

et

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \approx \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2T^2}$$

Donc,

$$\mu \approx \frac{(2a/RT) - b - (3abp/R^2T^2)}{C_p}$$

Sous basse pression et à haute température, on pourra admettre $3abp/R^2T^2 \approx 0$; alors

$$\mu \approx \frac{(2a/RT) - b}{C_p}$$

3. En se servant de l'équation (IV.26) et en sachant que $C_p =$ $=$ const et $\mu = a/T^n$ (où a et n sont les constantes), démontrer que l'équation d'état du gaz réel a la forme:

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{aC_p}{(n+1)T^n}$$

Au cours de la résolution profiter du fait que le gaz se rapproche de l'état du gaz parfait à $T_{p=\text{const}} \to \infty$.

Solution. Substituant dans (IV.26) les valeurs citées de C_p et μ, on aura:

$$\frac{aC_p}{T^n} = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V$$

On divise les deux membres par T^2; alors

$$\frac{aC_p}{T^{n+2}} = \frac{T(\partial V/\partial T) - V}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)_p$$

ou

$$\frac{V}{T} = -\frac{aC_p}{(n+1)T^{n+1}} + \varphi(p) \qquad \text{(a)}$$

Admettant qu'à $T_{p=\text{const}} \to \infty$ le gaz devient parfait, on a:

$$\frac{V}{T} = \frac{R}{p}$$

d'où

$$\varphi(p) = \frac{R}{p}$$

En mettant en jeu l'expression (a), on obtient l'équation cherchée.

4. La vapeur d'eau saturante à $t = 200$ est étranglée jusqu'à $p = 2$ kgf/cm^2.

Trouver l'effet d'étranglement intégral et la variation d'entropie lors de l'étranglement. Le calcul est à effectuer à l'aide

1) du diagramme H-S ;

2) des tables de référence des propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur.

Solution. 1. D'après le diagramme H-S pour la vapeur d'eau (tables de H_2O), on fixe la position du point *1* ($p \approx 16$ kgf/cm²) (cf. fig. 20) et on trace par celui-ci la ligne horizontale ($H \approx \approx 667$ kcal/kg) jusqu'à l'intersection avec l'isobare $p = 2$ kgf/cm² ; on obtient le point *2*, qui caractérise l'état final ; d'après le diagramme on trouve que $t_2 \approx 160$. Ainsi donc, lors de la baisse de la pression de 16 jusqu'à 2 kgf/cm², la température diminuera de 40 °C.

La variation d'entropie est égale à

$$1{,}75 - 1{,}54 = 0{,}21 \text{ kcal/(kg·degré)}.$$

2. Suivant les tables de référence des propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur, la pression de vapeur saturante à $t = 200$ est égale à $p_1 = 15{,}857$ kgf/cm² ; on admet $p_1 \approx 16$. Ensuite, on trouve la valeur de t_2 (correspondant à $p_2 = 2$ kgf/cm² et $H_2 = 667$ kcal/kg) ; elle s'avère égale environ à 161 °C ; par conséquent, l'effet d'étranglement intégral est égal à 39°. $\Delta S = = 1{,}7548 - 1{,}5358 = 0{,}219$ cal/(kg·degré).

Problèmes

1. Calculer l'effet d'étranglement différentiel pour le méthane sous $p = 50$ et à $t = 100$ et comparer avec la valeur expérimentale approximativement égale à 0,239 degré/atm, si sous les conditions imposées, les valeurs de V, (T/V) $(\partial V/\partial T)_p$ et C_p sont respectivement égales à 593,5, 1,170 et 10,0.

2. Trouver, à l'aide de l'équation déduite lors de la résolution de l'exemple 2, l'effet d'étranglement différentiel pour l'azote sous $p = 60$ et à $t = 25$, si $C_p = 7{,}6$.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale égale à 0,169.

3. Quelle forme l'équation $\mu = \varphi\ (p,\ T)$ aura-t-elle pour le mélange azote + hydrogène (1 : 3), si en étudiant la capacité thermique de ce mélange dans l'intervalle de $t = 25$ à 150 et sous $p = 1$ à 500 kgf/cm² on a établi l'équation suivante pour le calcul de la dépendance $C_p = \varphi\ (p,\ t)$:

$$C_p = 6{,}93 + 0{,}0004t + (260 - 0{,}76t)\cdot 10^{-5}p - (28{,}37 - \\ - 0{,}0874t)\cdot 10^{-7}p^2$$

4. Etablir le point d'inversion pour l'azote sous $p = 180$. Pour le calcul mettre en jeu l'équation déduite lors de la résolution de l'exemple 2.

Comparer le résultat avec les valeurs expérimentales égales à —134,7 et 253 °C.

5. Si l'équation d'état (IV.3) est valable pour le gaz, on pourra transformer l'équation (IV.26) en relation approchée suivante:

$$\mu = \frac{\left(-B_0 + \frac{2A_0}{RT} + \frac{4c}{T^3}\right) + \left(\frac{2B_0 b}{RT} - \frac{3A_0 a}{R^2T^2} + \frac{5B_0 c}{RT^4}\right) p}{C_p}$$

où A_0, B_0, a, b, et c sont les constantes de l'équation d'état (IV.3).

Il est à déterminer l'effet d'étranglement différentiel pour l'azote sous $p = 60$ et à $t = 25$, si $C_p = 7{,}6$ et que les constantes de l'équation soient égales à

$$A_0 = 1{,}3445\,; \qquad B_0 = 50{,}46 \cdot 10^{-3}$$
$$a = 26{,}17 \cdot 10^{-3}\,; \qquad b = -6{,}91 \cdot 10^{-3}$$
$$c = 4{,}20 \cdot 10^4\,; \qquad R = 0{,}08206$$

Comparer le résultat avec les valeurs expérimentales et avec le résultat calculé lors de la résolution du problème 2.

6. Trouver, à l'aide de l'équation imposée dans l'énoncé du problème 5, la température d'inversion de l'air sous $p = 140$, si les constantes de l'équation (IV.3) sont égales à

$$A_0 = 1{,}3012\,; \qquad B_0 = 46{,}11 \cdot 10^{-3}$$
$$a = 19{,}31 \cdot 10^{-3}\,; \qquad b = -11{,}01 \cdot 10^{-3}$$
$$c = 4{,}34 \cdot 10^4$$

7. Calculer, en recourant au diagramme H-S (tables de H_2O) la variation de température lors de l'étranglement de la vapeur d'eau humide, si

$$p_1 = 20 \text{ kgf/cm}^2;\ p_2 = 1 \text{ kgf/cm}^2 \text{ et } t_2 = 120$$

8. L'effet d'étranglement différentiel pour l'air à $t = 0$ et sous pressions différentes a les valeurs suivantes:

p	1	20	60	100	140	180
μ	0,2663	0,2443	0,2143	0,1782	0,1445	0,1125

Déterminer l'effet d'étranglement intégral lors de la baisse de pression de $p_1 = 150$ jusqu'à $p_2 = 0$. Comparer le résultat avec la valeur expérimentale égale à $\sim 36{,}7$ °C.

9. Démontrer que pour le gaz obéissant à l'équation (IV.2) l'effet d'étranglement différentiel

$$\mu = \frac{9RT_{cr}}{128 p_{cr} \cdot C_p}\left(1 - 18\frac{T_{cr}^2}{T^2}\right)$$

CHAPITRE V

SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES À UN CONSTITUANT

1. Equation de Clausius-Clapeyron

La condition de la coexistence en équilibre de deux phases dans le système à un constituant (liquide bouillant et vapeur saturante, corps cristallisé fondant et liquide se solidifiant, corps cristallisé sublimé et vapeur en équilibre avec lui, mélange de deux modifications isomorphes) est exprimée par l'*équation de Clausius-Clapeyron*:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{équil}} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{H'' - H'}{T(V'' - V')} = \frac{\Delta H_{\text{tr. ph.}}}{T_{\text{tr. ph.}} \Delta V_{\text{tr. ph.}}} \qquad (V.1)$$

où $(\partial p/\partial T)_{\text{équil}}$ est la dérivée caractérisant l'interrelation de la pression et de la température sur la courbe d'équilibre des phases coexistantes*); V' et S' sont le volume et l'entropie du corps dans la phase initiale; V'' et S'' sont le volume et l'entropie du corps dans la phase formée; $\Delta H_{\text{tr. ph.}} = H'' - H' = T_{\text{tr. ph.}} \Delta S^{s}_{\text{tr. ph.}}$ est la chaleur de transformation de la phase (′) en phase (″).

Généralement, $\Delta H_{\text{tr. ph.}}$, V', V'', S' et S'' se rapportent à une mole ou à l'unité de poids (1 g ou 1 kg). Les valeurs mentionnées correspondent respectivement: 1) pour l'ébullition à la variation de pression de vapeur saturante avec la température (c'est-à-dire à la courbure de la ligne d'équilibre liquide-vapeur), à la chaleur de vaporisation et à l'augmentation de volume et d'entropie au cours de la vaporisation; 2) pour la fusion à la variation de température de fusion avec la pression $(\partial t/\partial p)_{\text{équil}}$, à la chaleur de fusion et au changement de volume et d'entropie lors de la fusion; 3) pour la sublimation, à la dépendance de p par rapport à t sur la courbe d'équilibre corps cristallisé-vapeur, à la chaleur de sublimation et à l'augmentation de volume et d'entropie lors de la sublimation; 4) pour la transformation d'une modification cristalline en une autre, à l'interrelation entre p et t lors de l'équilibre de ces phases, à la chaleur et au changement de volume et d'entropie lors de la transition de phase.

S'il est possible de négliger le volume de phase condensée (du liquide ou du corps cristallisé) devant le volume de vapeur saturan-

*) Dans la suite l'indice « équil » est omis.

te et de considérer que la vapeur est décrite par l'équation de Mendéléev-Clapeyron, l'équation (V.1) prendra alors la forme:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2} \tag{V.2}$$

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{V.2a}$$

ou

$$\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \tag{V.2b}$$

où ΔH est la chaleur molaire de vaporisation (ou de sublimation).

Admettant en première approximation que

$$\Delta H = \text{const}$$

on aura après l'intégration de l'équation (V.2b):

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} \tag{V.3}$$

ou

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{V.3a}$$

Pour les calculs approximatifs on peut se servir de la valeur de la chaleur molaire de vaporisation au point d'ébullition normal trouvé à l'aide de la *règle de Trouton*:

$$\frac{(\Delta H_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n.}}}{T_{\text{p.éb.n.}}} \approx 21 \tag{V.4}$$

Exemples

1. La variation de température de fusion de la diphénylamine $(C_6H_5)_2NH$ peut être admise égale à 0,027 degré/atm lors du changement de pression au point de fusion (54 °C).

Trouver la chaleur molaire de fusion de la diphénylamine, si la fusion est accompagnée d'augmentation de volume de 95,8 cm³/kg.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $\Delta H_{\text{fus}} = 4\,270$.

Solution. Conformément à l'équation (V.1)

$$\Delta H_{\text{fus}} = T\,\Delta V \frac{\partial p}{\partial T} = 327{,}2\,\frac{95{,}8 \cdot 169{,}2}{1\,000} \cdot \frac{1}{0{,}027} =$$

$$= 196\,000\,\frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mole}} = \frac{196\,000}{41{,}293} = 4\,760$$

ce qui diffère de 11,5 % de la valeur expérimentale.

2. Peut-on adopter pour l'eau à $t = 100$ et 369

$$\frac{\partial p}{\partial T} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T}$$

(sachant que $\Delta T = 2$), si aux températures indiquées le volume de vapeur saturante est respectivement égal à 1,673 et 0,06524 m³/kg et que le volume de liquide bouillant soit égal à 0,0010435 et 0,00218 m³/kg? Les chaleurs de vaporisation sont égales à 538,9 et 116,3 kcal/kg. Mettre en jeu les données suivantes figurant dans les tables de référence:

t, °C	99	101	368	370
p, kgf/cm² . .	0,9969	1,0707	209,60	214,68

Solution. A $t = 100$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{538{,}9 \cdot 18{,}016 \cdot 41{,}293}{373{,}16 \cdot \frac{(1{,}673 - 0{,}0010435) \cdot 10^6}{10^3} \cdot 18{,}016} = 0{,}03567$$

D'après les données citées plus haut

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{1{,}0707 - 0{,}9969}{1{,}0332\,(101 - 99)} = \frac{0{,}0738}{2{,}0664} = 0{,}03572$$

La différence entre la valeur exacte et approchée constitue 0,15 %.

A $t = 369$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{116{,}3 \cdot 18{,}016 \cdot 41{,}293}{642{,}16 \frac{(0{,}06524 - 0{,}00218) \cdot 10^6 \cdot 18{,}016}{10^3}} = 2{,}444$$

D'après les données ci-dessus

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{214{,}68 - 209{,}60}{(370 - 368)\,1{,}0332} = \frac{5{,}08}{2{,}0664} = 2{,}459$$

La différence (0,61 %) est conditionnée non pas par l'augmentation de la courbure de la ligne $p = \varphi(t)$ (car l'intervalle des températures est très étroit), mais par une exactitude moindre des données expérimentales.

Donc, dans les deux cas l'exactitude du remplacement de $\partial p/\partial T$ par $\Delta p/\Delta T$ (à $\Delta T = 2$) peut être reconnue suffisamment satisfaisante.

3. La relation entre $t_{éb}$ et p pour le chloroforme est exprimée par les valeurs présentées fig. 22.

Trouver la chaleur de vaporisation du chloroforme à $t_1 = 16$ et $t_2 = 61$ et comparer avec les valeurs expérimentales respectivement égales à 66 et 59,7 cal/g.

Solution. En reliant les points correspondant aux données expérimentales, on obtient la courbe $p = \varphi(T)$. On trouve par dériva-

tion graphique qu'à $t = 16$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{150}{25{,}5} = 5{,}88 \text{ mm/degré}$$

Conformément à l'équation (V.2)

$$5{,}88 = \frac{\Delta H_{\text{vap}} \cdot 125}{1{,}987 \cdot 289{,}2^2}$$

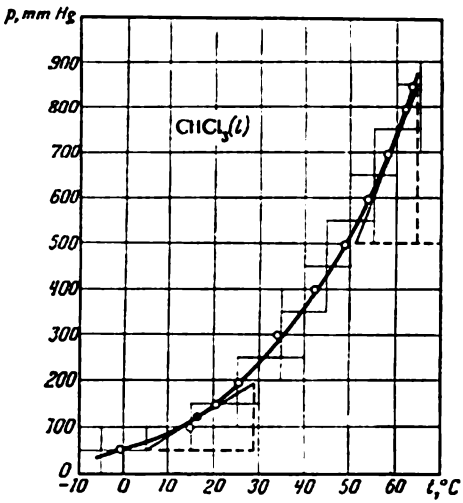


Fig. 22

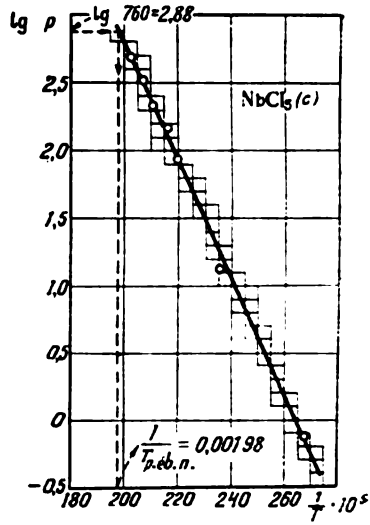


Fig. 23

d'où

$$\Delta H_{\text{vap}} = \frac{5{,}88 \cdot 1{,}987 \cdot 289{,}2^2}{125} = 7\,817 \text{ (65,5 cal/g)}$$

A $t = 61$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{350}{14} = 25{,}0 \text{ mm/degré}$$

ou en vertu de (V.2)

$$25{,}0 = \frac{\Delta H_{\text{vap}} \cdot 760}{1{,}987 \cdot 334{,}2^2}$$

d'où

$$\Delta H_{\text{vap}} = \frac{25{,}0 \cdot 1{,}987 \cdot 334{,}2^2}{760} = 7\,300 \text{ (61,1 cal/g)}$$

Les deux valeurs de ΔH_{vap} coïncident avec les valeurs expérimentales dans les limites des erreurs d'expérience et de dérivation graphique.

4. Les données suivantes

t	100	151	181	190,5	200,5	210,5	219,5
p, mm Hg	0,74	13,2	85,7	148,4	215,8	331,2	489,3

ont été obtenues en étudiant la pression de vapeur au-dessus du pentachlorure de niobium.

A l'aide du diagramme $\lg p = \varphi(T^{-1})$, trouver ΔH_{subl} et la température d'ébullition du pentachlorure de niobium; comparer cette dernière avec la température expérimentale (240 à 241 °C).

Solution. A partir des valeurs de $1/T$ et de $\lg p$ (p en mm Hg) mentionnées on obtient:

$\frac{1}{T}\cdot 10^5$	268	236	220	216	211	207	203
$\lg p$	−0,131	1,121	1,933	2,171	2,334	2,520	2,690

On porte les valeurs trouvées sur le diagramme $\lg p = \varphi(1/T)$ (fig. 23) et d'après l'angle d'inclinaison et à l'aide de l'équation (V.2b) on calcule ΔH_{subl}:

$$\Delta H_{subl} \approx -4{,}576\,\frac{2{,}0-0}{0{,}00217-0{,}00264} = 19\,500$$

Pour déterminer $T_{p.éb.n.}$, on recourt à la figure 23 où l'on trouve la valeur de l'abscisse correspondant à la valeur de l'ordonnée lg 760 (2,88). On aura:

$$\frac{1}{T_{p.éb.n.}} = 0{,}00198$$

ou

$$T_{p.éb.n.} = 505{,}1 \ (232\ °C)$$

ce qui diffère de 8 à 9° par rapport à la valeur imposée dans l'énoncé de l'exemple.

5. La pression (en mm Hg) de vapeur saturante de mercure dans l'intervalle de 0 à 450 °C peut être exprimée par

$$\lg p = -\frac{3\,276{,}628}{T} - 0{,}6519904 \lg T + 9{,}9073436$$

Déterminer ΔH_{vap} au point d'ébullition normal (357 °C) et comparer avec la moyenne des valeurs expérimentales:

$$(\Delta H_{vap})_{p.éb.n.} = \frac{15\,500 + 13\,600}{2} = 14\,550$$

Solution. Ayant multiplié les deux membres de l'équation par 2,303, on aura:

$$\ln p = \frac{-3\,276{,}628\cdot 2{,}303}{T} - 0{,}6519904 \ln T + 9{,}9073436\cdot 2{,}303$$

d'où

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{3\,276{,}628 \cdot 2{,}303}{T^2} - \frac{0{,}6519904}{T}$$

ou suivant l'équation (V.2a)

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} = \frac{3\,276{,}628 \cdot 2{,}303}{T^2} - \frac{0{,}6519904}{T}$$

D'où il résulte que

$$\Delta H_{\text{vap}} = 1{,}987 \cdot 3\,276{,}628 \cdot 2{,}303 - 1{,}987 \cdot 0{,}6519904 \cdot T$$

donc

$$(\Delta H_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n.}} = 1{,}987 \cdot 3\,276{,}628 \cdot 2{,}303 - 1{,}987 \times$$
$$\times\, 0{,}6519904 \cdot 630{,}2 = 14\,190$$

ce qui diffère de 360 cal (2,5 %) par rapport à la valeur figurant dans l'énoncé de l'exemple.

6. La pression de vapeur de nickel carbonyle à $t = 0$ et 13 est respectivement égale à 129 et 224 mm Hg.

En mettant en jeu ces données, établir l'équation (V.3), déterminer $t_{\text{p.éb.n.}}$ et la comparer avec la température expérimentale (43 °C).

Solution. Mettre l'équation (V.3) sous la forme

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B$$

conformément aux données mentionnées dans la condition

$$\lg 129 = -\frac{A}{273{,}2} + B \quad \text{et} \quad \lg 224 = -\frac{A}{286{,}2} + B$$

d'où

$$2{,}35025 - 2{,}11059 = -\frac{A}{286{,}2} + \frac{A}{273{,}2}$$

ou

$$0{,}23966 = \frac{13A}{286{,}2 \cdot 273{,}2}$$

Par conséquent,

$$A = \frac{0{,}23966 \cdot 286{,}2 \cdot 273{,}2}{13} = 1\,442$$

On détermine la constante d'intégration B:

$$\lg 129 = -\frac{1\,442}{273{,}2} + B$$

d'où

$$B = 7{,}3888$$

Ainsi, l'équation recherchée aura la forme:

$$\lg p = -\frac{1\,442}{T} + 7{,}3888$$

Pour $t_{\text{p.éb.n.}}$ on aura:

$$\lg 760 = 2{,}8808 = -\frac{1\,442}{T} + 7{,}3888$$

ou

$$T_{\text{p.éb.n.}} = \frac{1\,442}{4{,}508} = 319{,}9 \ (46{,}7\ ^\circ\text{C})$$

ce qui diffère de 3,7° par rapport à la valeur figurant dans l'énoncé.

7. La pression de vapeur de phosgène à $t_1 = 9{,}91$ est égale à 804,1 et à $t_2 = 1{,}35$ elle est de 578,8 mm Hg.

Calculer la chaleur de vaporisation et la comparer avec la valeur expérimentale qui est, pour l'intervalle de 2,7 à 140 °C, égale à ~57,7 cal/g.

Solution. Conformément à l'équation (V.3a)

$$\lg \frac{804{,}1}{578{,}8} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{4{,}576}\left(\frac{1}{274{,}5} - \frac{1}{283{,}1}\right)$$

d'où

$$\Delta H_{\text{vap}} = \frac{0{,}14278 \cdot 4{,}576 \cdot 274{,}5 \cdot 283{,}1}{8{,}56} = 5\,930 \ (59{,}9 \text{ cal/g})$$

La divergence constitue 3,6 %.

8. Evaluer la température d'ébullition du benzoate d'éthyle ($C_9H_{10}O_2$) sous $p = 200$ mm Hg, si

$$t_{\text{p.éb.n.}} = 213 \quad \text{et} \quad (\Delta H_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n.}} = 10\,564$$

L'ouvrage de référence recommande la valeur de $t_{p=200\text{ mm}} = 164{,}8$.

Solution. Conformément à l'équation (V.3a)

$$\lg \frac{760}{200} = \frac{10\,564}{4{,}576}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{486{,}2}\right) \quad \text{ou} \quad \frac{0{,}57978 \cdot 4{,}576 \cdot 486{,}2}{10\,564} = \frac{486{,}2 - T_1}{T_1}$$

ou

$$0{,}1221 \cdot T_1 = 486{,}2 - T_1$$

Par conséquent,

$$T_1 = \frac{486{,}2}{1{,}1221} = 433{,}3 \ (160{,}1\ ^\circ\text{C})$$

9. La chaleur de vaporisation de l'acide formique à $t_{\text{p.éb.n.}} = 100{,}6$ est 117,6 cal/g, tandis que la chaleur de vaporisation de l'alcool éthylique à $t_{\text{p.éb.n.}} = 78{,}3$ est égale à 195,3 cal/g.

1. Trouver à quel point diffèrent ces valeurs de celles de la règle traduite par l'équation (V.4).

2. Expliquer ces écarts.

Solution. 1. En mettant en jeu l'équation (III.15), on tire:

$$(\Delta S_{\text{p.éb.n.}})_{\text{HCOOH}} = \frac{117,6 \cdot 46,03}{100,6 + 273,2} = 14,5$$

$$(\Delta S_{\text{p.éb.n.}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{195,3 \cdot 46,07}{78,3 + 273,2} = 25,6$$

2. Ces résultats attestent que l'acide formique est associé en vapeur (c'est pourquoi la chaleur d'association compense partiellement la dépense d'énergie pour la vaporisation), tandis que l'alcool éthylique est associé en phase liquide (c'est pourquoi la dépense de chaleur de vaporisation augmente).

Problèmes

1. Par chauffage le soufre orthorhombique est transformé en soufre monoclinique; $\Delta V_{\text{tr.ph.}} = 13,8$ cm³/kg. Le point de transition sous $p = 1$ est égal à 96,7 °C, tandis que son changement avec la pression est déterminé par le coefficient $\partial t/\partial p = 0,033$.

Déterminer la chaleur de transition.

Comparer le résultat avec la valeur trouvée à partir des chaleurs de combustion du soufre orthorhombique et du soufre monoclinique, qui sont égales à —70 940 et —71 020 cal/atome-g respectivement.

2. La relation entre la température de fusion du naphtalène et la pression est exprimée par

$$t_{\text{fus}} = 80,1 + 376 \cdot 10^{-4} p - 192 \cdot 10^{-8} p^2$$

Trouver ΔH_{fus} sous $p = 1$, si $\Delta V_{p=1} = 145,8$ cm³/kg.

Confronter le résultat avec la valeur expérimentale de $\Delta H_{\text{fus}} = 149,8$ J/g.

3. Une des investigations a permis d'établir que la chaleur de fusion du méthane à $T_{\text{fus}} = 90,67$ est égale à 224 cal/mole. Une autre investigation signale que l'influence de la pression sur la température de fusion du méthane dans l'intervalle de $p = 1$ à 200 est donnée par

$$T_{\text{fus}} = 90,667 + 2,635 \cdot 10^{-2} p - 6,23 \cdot 10^{-6} p^2$$

et que le changement de volume lors de la fusion est égal à 2,69 cm³/mole. Ces données concordent-elles l'une avec l'autre?

4. Peut-on fondre 10 kg d'étain dans un creuset d'une capacité de 1,4 dm³, si la température de fusion de l'étain est de 14,2 cal/g, $t_{\text{fus}} = 232$, $\rho^c = 7,18$ g/cm³ et $\partial T/\partial p \approx 0,0033$?

5. Pour le phosphore blanc la dépendance de la température de fusion et du changement de volume lors de la fusion par rapport à la pression est exprimée comme suit :

p	1	1 000	2 000	3 000	4 000
t_{fus}	44,2	73,8	101,0	126,8	151,3
ΔV, cm³/kg	19,3	17,9	16,6	15,4	14,2

Etablir par traitement graphique des données expérimentales ΔH_{fus} sous $p = 2\,500$. Peut-on considérer cette valeur dans l'intervalle de $p = 1$ à $2\,500$ comme fixe, si $(\Delta H_{fus}) = 155$ sous $p = 1$?

6. La température de fusion de l'anéthol ($C_{10}H_{12}O$) est égale à 21,5 °C et $\Delta H_{fus} = 108$ J/g. Le changement de volume lors de la fusion constitue 79,3 cm³/kg (sous 74 atm).

Déterminer la pression sous laquelle la température de fusion sera égale à 100 °C; admettre les valeurs de $\partial p/\partial T$ et ΔH comme fixes. Valeur expérimentale de $p = 4\,050$.

7. Les densités de l'éthane bouillant et de sa vapeur saturante au point d'ébullition normal (—88,6 °C) sont respectivement égales à 0,546 et 0,00206 g/cm³.

Trouver $(\Delta H_{vap})_{p.éb.n.}$, si la relation entre la pression (en mm Hg) de la vapeur saturante d'éthane et la température pour les températures voisines de T_{cr} peut être exprimée par

$$\lg p = 6{,}81082 - \frac{661{,}088}{256{,}504 + t}$$

Comparer les résultats avec la valeur expérimentale de $\Delta H_{vap} = 3\,514 \pm 4$.

8. La relation entre p et t peut être traduite par

$$\lg p = \frac{T - T_{p.éb.n.}}{T}\left[A - B\frac{T - T_{p.éb.n.}}{T_{p.éb.n.}} + C\left(\frac{T - T_{p.éb.n.}}{T_{p.éb.n.}}\right)^2\right]$$

où A, B et C sont les constantes.

1. Quelle forme l'équation (V.1) prendra-t-elle alors?
2. Estimer pour l'éthylène $(\Delta H_{vap})_{183,2}$, si

$$T_{p.éb.n.} = 169{,}3\,; \quad \rho^l = 0{,}549 \quad \text{et} \quad \rho^g = 0{,}0041 \text{ g/cm}^3$$

et si les constantes de l'équation $p = \varphi(T)$ sont égales à

$$A = 4{,}330\,; \; B = 0{,}59\,; \; C = 0{,}70$$

9. On donne ci-dessous quelques propriétés thermodynamiques du fréon-113 ($Cl_2FC—CFCl_2$). La relation entre la pression de vapeur de ce corps et la température se traduit par

$$\lg p = 29{,}5335 - \frac{2\,406{,}10}{T} - 9{,}2635 \lg T = 0{,}0036970 \cdot T$$

tandis que les densités des phases coexistantes sont exprimées par les données suivantes:

t	−34,44	−12,22	+5,56	43,33	71,11	98,89
ρ^g, g/cm³ . .	0,000195	0,000683	0,002385	0,006468	0,01465	0,02925
ρ^l, g/cm³ . . .	1,6921	1,6473	1,5866	1,5209	1,4501	1,3742

t	124,12	154,4	177,2	192,4	203,2	209,3
ρ^g, g/cm³ . .	0,05081	0,09397	0,150	0,208	0,280	0,346
ρ^l, g/cm³ . . .	1,2985	1,1891	1,0836	0,9916	0,8964	0,8164

Trouver les chaleurs de vaporisation aux températures mentionnées dans le tableau.

Construire le diagramme $\Delta H_{vap} = \varphi(T)$.

10. En s'appuyant sur les données mentionnées dans l'énoncé de l'exemple 2 et trouvées au cours de sa résolution, déterminer la possibilité de calcul de ΔH_{vap} de l'eau à $t = 100$ ($p = 1$) et 369 ($p = 205{,}3$), si l'on peut 1) négliger le volume de liquide; 2) assimiler la vapeur au gaz parfait et 3) négliger le volume de liquide et considérer la vapeur comme un gaz parfait.

11. Démontrer, à l'aide de l'équation (V.1), qu'aux basses pressions la valeur approchée de ΔH_{fus} peut être trouvée d'après l'équation

$$\Delta H_{fus} \approx \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{subl} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vap}\right]\frac{RT^2}{p}$$

Au moyen de cette équation calculer la chaleur de fusion du méthane, si la relation entre p (en mm Hg) et t peut être donnée par:

pour le méthane cristallisé

$$\lg p = 6{,}30181 - \frac{320{,}303}{255{,}84 + t}$$

pour le méthane liquide

$$\lg p = 6{,}56430 - \frac{380{,}224}{264{,}804 + t}$$

$$(t_{fus} = -182{,}5)$$

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $\Delta H_{fus} = 224$.

12. En s'appuyant sur l'étude de la relation entre la pression de vapeur de $Hg(CH_3)_2$ (l) et la température, on a établi l'équation suivante:

$$\lg p = \frac{11\,100}{T^2} - \frac{1\,050}{T} + 6{,}563 \quad (t = -60 \text{ à } 100)$$

Peut-on à l'aide de cette équation estimer approximativement la dépendance de ΔH_{vap} par rapport à la température?

13. Sous chaleur interne de vaporisation on entend la grandeur

$$\Delta U_{vap} = \Delta H_{vap} - p(V^g - V^l)$$

Démontrer que

$$\frac{\Delta U_{\text{vap}}}{\Delta H_{\text{vap}}} = 1 - \frac{d \ln T}{d \ln p}$$

14. La chaleur de vaporisation de l'octane à $t = 125{,}7$ est égale à 70,4 cal/g. Trouver la variation de la pression de vapeur saturante lors du changement de température (mm/degré) au voisinage du point d'ébullition normal, sachant que $\partial T = \Delta T = 1°$ et comparer avec la valeur 21,7 trouvée d'après l'équation

$$\frac{\partial p}{\partial T} \approx \frac{810-710}{t_{p=810} - t_{p=710}}$$

15. Pour la dépendance de ΔH_{vap} du méthanol vis-à-vis de la température on a établi l'équation

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} = 266{,}7 - 41{,}5 \ln T$$

Déterminer l'élévation de température d'ébullition au cours de l'augmentation de pression de 1 mm à $t_{\text{p.éb.n.}} = 64{,}7$ et comparer avec la valeur expérimentale approchée égale à 0,0321 degré/mm.

16. Pour l'eau à $t = 100$

$$H^{\text{g}} = 638{,}9 \text{ et } H^{\text{l}} = 100{,}04 \text{ kcal/kg}$$

Peut-on pour le calcul exact de la valeur de $\partial p/\partial T$ se servir de l'équation (V.2), si l'erreur dans les valeurs des enthalpies ne dépasse pas 0,3 % ?

17. Déterminer la dépense de chaleur au cours du chauffage isobare ($p = 1$) de 1 kg d'hexane de $t_1 = 20$ jusqu'à $t_2 = 100$.

Pour le calcul mettre en jeu les données suivantes:

$$(C_p)^{\text{l}}_{C_6H_{14}} \text{ (cal/g)} = 0{,}4955 + 0{,}9362 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$(C_p)^{\text{g}}_{C_6H_{14}} \text{ (cal/g)} = 0{,}2929 + 1{,}0921 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

$$\lg p \text{ (mm Hg)} = 7{,}1584 - \frac{1\,322{,}65}{240{,}40 + t}$$

18. La relation entre la pression (en mm Hg) de la vapeur saturante au-dessus de l'ammoniac cristallisé et liquide et la température est exprimée respectivement par

$$\lg p^{\text{c}}_{NH_3} = 10{,}00593 - \frac{1\,630{,}70}{T} \text{ (jusqu'au point triple)}$$

et

$$\lg p^{\text{l}}_{NH_3} = 11{,}83997 - \frac{1\,612{,}50}{T} - 0{,}012311T + 0{,}0_4 12521T^2$$

(à partir du point triple jusqu'à 240 °K)

1) Déterminer les coordonnées du point triple.

2) Trouver ΔH_{fus} au point triple assimilant la vapeur d'ammoniac au gaz parfait.

Comparer le résultat avec la valeur de $\Delta H_{fus} = 1\,352$ figurant dans les tables de référence.

19. La relation entre la pression de vapeur d'hydrogène et la température dans l'intervalle de $p = 1$ jusqu'à p_{cr} peut être exprimée par

$$\lg p = -\frac{56,605}{T} + 3,8015 - 0,10458T + 0,003321T^2 - \\ - 0,0_4 32197T^3$$

A $t = -245,73$

$$\Delta H_{vap} = 89,71 \text{ kcal/kg}$$

$$\rho^g = 0,00613 \text{ kg/dm}^3 \text{ et } \rho^l = 0,06050 \text{ kg/dm}^3$$

Ces valeurs concordent-elles l'une avec l'autre?

20. Déterminer l'entropie molaire du diméthylacétylène liquide à $t = 25$, si son entropie molaire en état vapeur sous $p = 1$ et à $t = 25$ est égale à 67,9 et que la relation entre p et t (dans l'intervalle de -30 à $+27,2$ °C) se traduise par

$$\lg p = 6,9567 - \frac{1\,050,57}{230,59 + t}$$

21. Les données suivantes

t	170	185	190	200	209	221	228
p, mm Hg	100	160	180	240	300	400	500

ont été obtenues au cours de l'étude de la pression de vapeur de nicotine ($C_{10}H_{14}N_2$).

Construire le diagramme $p = \varphi(t)$.

Déterminer à l'aide du diagramme ΔS_{vap} à $t = 200$.

22. La pression de vapeur saturante du trisulfure d'antimoine est donnée par

t	795	834	844	853	856	869	952
p, mm Hg	13	20	24	26	35	57	127

1. Effectuer le lissage des données expérimentales à l'aide du diagramme $\lg p = \varphi(T^{-1})$.

2. Evaluer le point d'ébullition normal et comparer avec la valeur expérimentale de 1 080 °C.

3. Déterminer la pression de vapeur à $t = 895$.

23. Les températures de sublimation et d'ébullition du méthane sous diverses pressions ont les valeurs suivantes:

p, mm Hg	1	5	10	20	40
t	−205,40	−199,0	−195,5	−191,8	−187,7
p, mm Hg	60	100	200	400	760
t	−185,1	−181,4	−175,5	−168,8	−161,5

Trouver à l'aide du diagramme lg p — $1/T$: 1) les coordonnées du point triple (point de fusion) ; 2) les chaleurs molaires de sublimation, de vaporisation et de fusion.

Comparer les résultats avec les données expérimentales :

$$1)\quad t = -182{,}5 \quad \text{et} \quad p = 70 \text{ mm Hg}$$

$$2)\quad \Delta H_{fus} = 224$$

24. En se basant sur la relation, mentionnée ci-dessous, entre la pression de vapeur de bismuth liquide et la température, déduire l'équation linéaire lg $p = \varphi\,(1/T)$ (en mettant en jeu la méthode des valeurs moyennes) :

t	470	515	575	580	610	630	705
p, mm Hg .	$0{,}0_3158$	$0{,}0_3521$	0,00492	0,00502	0,01203	0,0204	0,0832

Calculer ΔH_{vap} à l'aide de l'équation établie.

25. Démontrer pour le cas où la vapeur est un gaz parfait, que

$$\ln \frac{p^c}{p^l} = \Delta H_{fus} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right)$$

où p^c est la pression de vapeur du corps cristallisé à T ; p^l, la pression de vapeur du liquide surfondu à T.

En se servant de cette équation et du diagramme construit au cours de la résolution du problème 23, évaluer $(\Delta H_{fus})_{CH_4}$. Effectuer le calcul à $T = 81{,}4$; comparer le résultat avec la valeur de $\Delta H_{fus} = 224$ figurant dans le tableau.

A quel point le résultat changera-t-il, si la température du liquide surfondu sera trouvée d'après l'équation (p en mm Hg)

$$\lg p = 6{,}56430 - \frac{380{,}224}{264{,}804 + t}$$

26. Le point d'ébullition normal de l'iode est égal à 185 °C ; $\Delta H_{vap} = 39{,}2$ cal/g. Jusqu'à quelle température faut-il chauffer l'iode dans l'appareil où p est maintenue à 100 mm pour assurer sa distillation ?

27. Sous quelle pression la diéthylamine $[(C_2H_5)_2NH]$ bouillonnera-t-elle à $t = 20$, si le point d'ébullition normal est 58° et que $(\Delta H_{vap}) = 6\,655$?

28. La température d'ébullition du méthanol liquide sous $p = 200$ mm est égale à 34,7 °C et sous $p = 400$ mm, à 49,9 °C.

Calculer la température d'ébullition sous pression normale et la comparer avec la valeur la plus incontestable de $t_{p.éb.n.} = 64{,}7$.

29. La pression de vapeur d'acétylène cristallisé à $T = 132$ est égale à 1,7 mm et à $T = 153$, à 27,6 mm.

Trouver la chaleur de fusion de l'acétylène, si la chaleur spécifique de sa vaporisation constitue 197,9 cal/g.

30. La relation entre la pression (en mm Hg) de vapeur saturante de l'anhydride arsénieux liquide et la température est donnée par

$$\lg p = -\frac{6\,670}{T} + 13{,}278$$

la température de fusion est égale à 313 °C et $\Delta H_{fus} = 7\,719$.

Trouver, à l'aide de l'équation déduite lors de la résolution du problème 25, la pression de vapeur au-dessus de l'anhydride arsénieux cristallisé à $t = 310$ et comparer avec la valeur expérimentale de $p = 60$ mm Hg.

31. La température d'ébullition de l'éther diéthylique sous $p = 600$ mm est égale à $t = 29{,}21$ et sous $p = 900$ mm, à 40,25.

Peut-on admettre que la valeur de $\partial p/\partial T$ au point d'ébullition normal soit égale à $\Delta p/\Delta T$ dans le cas où l'erreur supposée de mesure de la pression de vapeur ne dépasse pas 1 % ?

32. Quelle quantité d'air faut-il faire passer par le sulfure de carbone sous $p = 720$ mm et à $t = 40$ pour extraire 30 g de sulfure de carbone, si ΔH_{vap} du sulfure de carbone à $t_{p.éb.n.} = 46{,}5$ est de 85,03 cal/g?

33. Vérifier la justesse de l'équation (V.4) sur l'exemple des corps pour lesquels les valeurs de $(\Delta H_{vap})_{p.éb.n.}$ sont connues d'après les énoncés et solutions des exemples et problèmes de ce paragraphe mentionnés précédemment; trouver la valeur numérique de la constante (moyenne arithmétique de toutes les constantes).

34. Démontrer que dans le cas où (V.4) est valable, l'équation (V.3) prendra la forme:

$$\lg p = -\frac{(\Delta H_{vap})_{p.éb.n.}}{4{,}576T} + 4{,}59$$

Vérifier la justesse de cette équation sur l'exemple du *m*-xylène pour lequel $t_{p.éb.n.} = 139{,}1$ lorsqu'à $t = 110{,}2$ la pression de vapeur saturante est égale à 350 mm.

35. Sous pression de 900 mm le bromure d'éthyle bout à $t = 44{,}01$. En se servant de l'équation déduite lors de la résolution du problème précédent, trouver $t_{p.éb.n.}$.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale 38,41.

36. Pour décrire la relation entre la chaleur de vaporisation de l'anhydride sulfureux (SO_2) liquide et la température, on établit l'équation

$$\frac{\Delta H_{vap}}{T} = 247 - 40{,}21 \ln T$$

Peut-on admettre que l'équation (V.4) est valable pour l'anhydride sulfureux liquide, si d'après les données expérimentales $t_{p.éb.n.} = -10$?

37. Pour le bromure d'éthyle, l'acétone et le sulfure d'hydrogène liquide $t_{p.éb.n.}$ sont respectivement égales à 38,4; −56,5 et −60,4 °C.

Le chauffage duquel de ces composés à $t \approx t_{\text{p.éb.n.}}$ conduira-t-il à l'accroissement le plus grand de pression?

38. En assimilant la vapeur au gaz parfait, démontrer que pour les corps obéissant à (V.4) les régularités suivantes

$$1)\quad \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{Vg} \approx 0{,}256 \quad \text{et} \quad 2)\ T\frac{\partial p}{\partial T} \approx 10{,}6$$

sont observées.

2. Méthodes de calcul comparatif de la relation entre la pression de vapeur saturante et la température

Les méthodes de calcul comparatif reposent sur la comparaison des températures d'ébullition ou des pressions de vapeur des divers corps.

Il est possible de trouver les températures d'ébullition à l'aide de l'*équation de Duhring*

$$T_2 = A_1 T_1 + B_1 \tag{V.5}$$

ou de l'*équation de Henglein*

$$\ln T_2 = A_2 \ln T_1 + B_2 \tag{V.6}$$

$$\frac{1}{T_2} = A_3 \frac{1}{T_1} + B_3 \tag{V.7}$$

(ou au moyen des diagrammes correspondants) où T_2 et T_1 sont les températures d'ébullition des corps comparés sous pressions de vapeur égales.

La pression de vapeur saturante peut être déterminée d'après l'*équation de Kiréev-Othmer*

$$\ln p_2 = A_4 \ln p_1 + B_4 \tag{V.8}$$

où p_2 et p_1 sont les pressions de vapeur des corps comparés à des températures d'ébullition égales (ou à des températures d'ébullition réduites égales).

Toutes ces quatre équations traduisent la dépendance linéaire des valeurs respectives. Les constantes A et B peuvent être déterminées graphiquement ou analytiquement. Les résultats du calcul sont d'autant plus exacts que les corps comparés sont plus apparentés.

Il est aussi possible de trouver les pressions de vapeur et les températures d'ébullition par méthode d'alignement: sur l'axe des ordonnées on porte, à l'échelle logarithmique, la pression et sous un angle proche de 45° on trace (d'en bas en haut et de gauche à droite) une droite qui représente la pression de vapeur choisie pour la comparaison du corps (standard); ensuite, suivant la dépendance de p par rapport à T pour le corps standard, on marque l'échelle des températures. En coordonnées obtenues les lignes $p = \varphi(T)$ pour les

autres corps seront pratiquement droites, de plus pour les composés apparentés elles convergent à peu près en un même point (si on les prolonge au-delà des points critiques); cette dernière condition permet d'estimer la pression de vapeur d'un homologue donné suivant un seul point, si cette dépendance pour les autres termes d'une série homologue donnée est connue.

Exemples

1. Les températures d'ébullition du méthanol et de l'eau sous $p = 40$ mm sont égales à 5,0 et 34,1 °C et sous $p = 100$ mm, à 21,2 et 51,6 °C respectivement.

Trouver à partir des températures d'ébullition de l'eau sous diverses pressions, mentionnées ci-dessous, les températures d'ébullition du méthanol sous mêmes pressions. Faire le calcul en mettant en jeu l'équation (V.5).

Comparer les résultats avec les données expérimentales ci-après:

p, mm Hg	5	10	20	60	200	400	760
$t^1_{H_2O}$	1,2	11,3	22,2	41,6	66,5	83,0	100,0
$t^1_{CH_3OH}$	—25,3	—16,2	—6,0	12,1	34,8	49,9	64,7

Solution. Les calculs sont effectués à l'aide de l'équation

$$T_{CH_3OH} = A_1 T_{H_2O} + B_1$$

dont les constantes sont déterminées en s'appuyant sur les températures d'ébullition des liquides comparés sous deux pressions:

pour $p = 40$ mm . . . . $5{,}0 + 273{,}2 = A_1 (34{,}1 + 273{,}2) + B_1$
pour $p = 100$mm . . . $21{,}2 + 273{,}2 = A_1 (51{,}6 + 273{,}2) + B_1$

d'où

$$A_1 = \frac{16{,}2}{17{,}5} = 0{,}9205$$

donc

$$278{,}2 = 0{,}9205 \cdot 307{,}3 + B_1$$

$$B_1 = 278{,}2 - 0{,}9205 \cdot 307{,}3 = -4{,}7$$

Par conséquent,

$$T_{CH_3OH} = 0{,}9205 T_{H_2O} - 4{,}7$$

Substituant dans cette équation les valeurs de T_{H_2O} figurant dans l'énoncé de l'exemple, on trouve T_{CH_3OH}. Les résultats sont présentés ci-après:

p, mm Hg	5	10	20	60	200	400	760
t_{CH_3OH}	—25,3	—16,0	—6,0	11,9	34,8	50,0	65,6

La divergence moyenne entre les résultats trouvés et les valeurs de t_{CH_3OH} imposées dans l'énoncé constitue 0,2° environ.

2. Démontrer que l'équation (V.5) peut être déduite de l'équation (V.2), en admettant que dans le cas où la pression de vapeur des corps comparés est égale, les rapports de la chaleur de vaporisation au carré de la température absolue d'ébullition pour ces corps sont proportionnels, c'est-à-dire que

$$\frac{(\Delta H_{\text{vap}})_1}{T_1^2} = A_1 \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_2}{T_2^2}$$

où A_1 est le facteur de proportionnalité.

Solution. Ayant établi l'équation (V.2a) pour les deux corps à condition que $p_1 = p_2$, on aboutit à

$$\frac{d \ln p}{dT_1} = \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_1}{RT_1^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT_2} = \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_2}{RT_2^2}$$

Ayant divisé la première équation par la seconde, on voit que

$$\frac{dT_2}{dT_1} = \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_1/T_1^2}{(\Delta H_{\text{vap}})_2/T_2^2} = \text{const} = A_1$$

d'où, après intégration, on obtiendra (V.5).

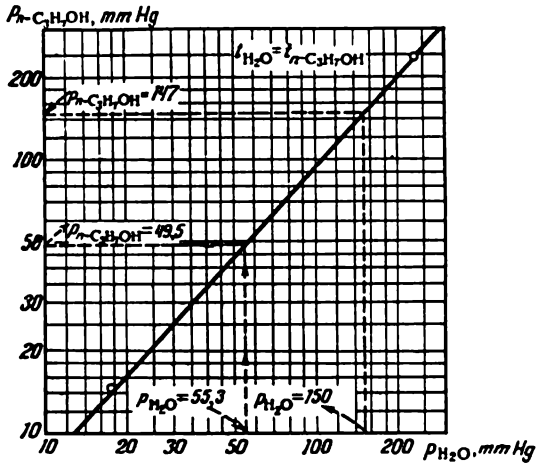


Fig. 24

3. Les pressions de vapeur de *n*-propanol à $t = 20$ et 70 sont égales à 14,5 et 239 mm Hg respectivement.

Construire le diagramme obéissant à l'équation (V.8) et trouver:

1) la pression de vapeur de *n*-propanol à $t = 40$;

2) la température d'ébullition sous une pression de 147 mm Hg.

Comparer les résultats avec les valeurs expérimentales égales à 50,2 mm et 60 °C. Prendre l'eau pour corps de comparaison. Pour le calcul se référer aux tables des propriétés de l'eau et de la vapeur.

Solution. A $t = 20$ et $t = 70$ la pression de vapeur d'eau est respectivement égale à 0,02383 et 0,3177 kgf/cm² ou à 17,5 et 233,7 mm. Suivant deux points on construit le diagramme (fig. 24).

$$\lg p_{C_3H_7OH} = \varphi(\lg p_{H_2O})$$

à $t_{C_3H_7OH} = t_{H_2O}$.

1. En se reportant aux tables de référence des propriétés de l'eau et de la vapeur, on trouve qu'à $t = 40$, la pression de vapeur saturante d'eau est égale à 0,0752 kgf/cm² (55,3 mm); on détermine d'après le diagramme $p_{C_3H_7OH} \approx 49,5$ (la divergence constitue à peu près 1,4 %).

2. La figure 24 fait voir que $p_{C_3H_7OH} = 147$ mm correspond à $p_{H_2O} \approx 150$ mm $= 0,204$ kgf/cm². L'eau aura cette pression de vapeur à $t \approx 60,1$; ainsi donc, $t_{C_3H_7OH} = 60,1$ (la divergence constitue 0,1° environ).

Problèmes

1. En se servant de l'équation déduite au cours de la résolution de l'exemple 1, calculer les températures d'ébullition du méthanol sous hautes pressions suivant les températures d'ébullition de l'eau mentionnées ci-dessous. Comparer les résultats avec les données expérimentales:

p, mm Hg	2	5	10	20	30	40	50	60
$t^1_{H_2O}$	120,1	152,4	180,5	213,1	234,6	251,1	264,7	276,5
$t^1_{CH_3OH}$	84,0	112,5	138,0	167,8	186,5	203,5	214,0	224,0

2. Le benzaldéhyde a $t_{p.éb.n.} = 179,6$; la pression de vapeur de benzaldéhyde à $t = 145$ est égale à 300 mm.

Construire le diagramme correspondant à l'équation (V.5) et trouver:

1) la température d'ébullition sous une pression de 500 mm;

2) la pression de vapeur à $t = 112,5$.

Comparer les résultats avec les valeurs expérimentales égales à 163,7° et 112,5 mm. Prendre l'eau pour corps de comparaison. Pour le calcul se référer aux tables des propriétés de l'eau et de la vapeur.

3. En mettant en jeu les données figurant dans l'énoncé de l'exemple 1 et du problème 1,

1) déduire l'équation (V.6);

2) calculer, à l'aide de cette équation, les températures d'ébullition du méthanol sous pressions de 5, 10, 20, 60, 200, 400 et 760 mm et de 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 atm.

Comparer avec les résultats calculés d'après l'équation (V.5).

4. Démontrer que l'équation (V.6) peut être déduite de l'équation (V.2) en admettant que pour les pressions de vapeur égales des corps comparés les rapports de la chaleur de vaporisation à la température absolue d'ébullition de ces corps sont proportionnels, c'est-à-dire que

$$\frac{(\Delta H_{\text{vap}})_1}{T_1} = A_2 \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_2}{T_2}$$

où A_2 est le facteur de proportionnalité.

5. Quelle admission faut-il faire pour déduire l'équation (V.7) de l'équation (V.2)?

6. En tenant compte de la solution de l'exemple 2 et des problèmes 4 et 5, indiquer quelle sera la forme prise par les équations (V.5-7), si l'équation (V.4) est valable pour les liquides comparés.

7. En mettant en jeu la relation

$$T_1 = \frac{(T_1)_{\text{p.éb.n.}}}{(T_2)_{\text{p.éb.n.}}} T_2$$

(cf. le problème 6), trouver la température d'ébullition du benzène bromé sous $p = 100$ mm, si à cette même pression la température d'ébullition du benzène iodé atteint 119,1 et que les points d'ébullition normaux du benzène bromé et du benzène iodé soient respectivement de 156,1 et 188,6 °C.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale égale à 90,6°C.

8. En se servant des données figurant dans l'énoncé de l'exemple 1 et du problème 1,

1) déduire l'équation (V.7) pour le méthanol;

2) calculer les températures d'ébullition du méthanol sous des pressions de 5, 10, 20, 60, 200, 400 et 760 mm et 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 atm.

9. Les coefficients A_1, A_2 et A_3 des équations (V.5-7) sont déterminés par

$$\frac{(\Delta H_{\text{vap}})_1}{T_1^2} = A_1 \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_2}{T_2^2} \qquad \text{(a)}$$

$$\frac{(\Delta H_{\text{vap}})_1}{T_1} = A_2 \frac{(\Delta H_{\text{vap}})_2}{T_2} \qquad \text{(b)}$$

$$(\Delta H_{\text{vap}})_1 = A_3 (\Delta H_{\text{vap}})_2 \qquad \text{(c)}$$

où T_1 et T_2 sont les températures d'ébullition des corps comparés sous pression égale. Pour le méthanol et l'eau $A_1 = 0{,}9205$; $A_2 = 1{,}016$; $A_3 = 1{,}121$ (cf. l'exemple 1 et les problèmes 3 et 8).

Déterminer à l'aide de ces équations $(\Delta H_{\text{vap}})_{CH_3OH}$ sous $p = 1$, si sous cette pression $(\Delta H_{\text{vap}})_{H_2O} = 538{,}9$ cal/g.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale égale à 262,8 cal/g.

Pour le calcul se référer aux données citées dans l'énoncé de l'exemple 1 et à la solution de l'exemple 1 et des problèmes 3 et 8.

10. En se servant des données imposées dans l'énoncé du problème 9, calculer la chaleur de vaporisation du méthanol sous $p = 40$, si pour cette pression la température d'ébullition de l'eau est égale à 251,1 °C et que la chaleur de vaporisation de l'eau soit 408,4 kcal/kg; la température d'ébullition du méthanol atteint 203,5 °.

Confronter le résultat avec la valeur expérimentale (141,3 cal/g).

11. La pression de vapeur saturante d'eau et de méthanol à $t = 5$ est respectivement égale à 6,5 et 40 mm et à $t = 50$, à 92,5 et 400 mm environ.

Trouver à partir des pressions de vapeur d'eau présentées ci-dessous la pression de vapeur de méthanol aux mêmes températures.

Confronter les résultats avec les données suivantes:

t	0	30	70
p_{H_2O}, mm Hg	4,576	31,82	233,7
p_{CH_3OH}, mm Hg . .	~25	145	927

12. Les chaleurs de vaporisation du chlorure d'éthylidène et du chlorure de silicium à $t \approx 56,6$ atteignent ~68,7 et ~ 39,7 cal/g; la pression de vapeur au-dessus de ces deux liquides est égale à 741 mm.

Calculer la pression de vapeur de chlorure de silicium à $t = 20,4$, si à cette température la pression de vapeur du chlorure d'éthylidène est égale à 200 mm.

13. Démontrer que l'équation (V.8) peut être déduite de l'équation (V.2) aussi bien à la condition de $T_1 = T_2$ qu'à la condition de $T_1/(T_1)_{cr} = T_2/(T_2)_{cr}$.

14. La pression de vapeur du α-pinène ($C_{10}H_{16}$) à $t = 90,5$ et 110,3 est 100 et 200 mm.

Déterminer à l'aide de la méthode d'alignement $t_{p.éb.n.}$ et $p_{t=72}$. Construire le diagramme d'après la dépendance de $p = \varphi(t)$ pour l'eau; comparer le résultat avec les valeurs expérimentales égales respectivement à 156 °C et 49 mm Hg.

3. Paramètres critiques

Les coordonnées du point critique sont définies par la résolution commune de l'équation d'état et des équations

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{cr}} = 0 \qquad \text{(V.9)}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{cr}} = 0 \qquad \text{(V.9a)}$$

qui traduisent les conditions d'inflexion de l'isotherme critique.

La valeur de p_{cr} et de T_{cr} peut être aussi trouvée par expérience; en outre, une valeur peut être calculée analytiquement ou graphiquement d'après une autre en se servant de la relation entre la température d'ébullition et la pression de vapeur saturante.

Généralement, la valeur de V_{cr} est déterminée à l'aide de la *règle du diamètre rectiligne* conformément à laquelle la demi-somme des densités du liquide bouillant (ρ^l) et de la vapeur saturante (ρ^v) est la fonction linéaire de la température:

$$\frac{\rho^l+\rho^v}{2}=a+bt \quad (V.10)$$

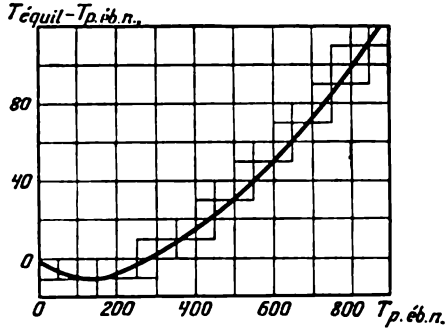


Fig. 25

On a aussi déduit tout un nombre d'équations semi-empiriques et empiriques. Ainsi, il est possible de se servir de l'équation

$$\frac{T_{\text{équil}}}{T_{cr}}=0{,}283\left(\frac{M}{\rho^l_{\text{p.éb.n.}}}\right)^{0,18} \quad (V.11)$$

où M est la masse moléculaire; $\rho^l_{\text{p.éb.n.}}$, la densité du liquide au point d'ébullition normal, g/cm³; $T_{\text{équil}}$, la température à laquelle le liquide se trouve en équilibre avec la vapeur saturante, 22,4 dm³ contenant 1 mole de vapeur.

$T_{\text{équil}}$ peut être trouvée d'après la figure 25 qui représente la relation entre $T_{\text{équil}} - T_{\text{p.éb. n.}}$ et $T_{\text{p.éb.n.}}$ (*méthode de Kiréev-Watson*).

Meissner et Redding ont déduit les équations

$$V_{cr}=(0{,}377\Pi+11{,}0)^{1,25} \quad (V.12)$$

$$T_{cr}=1{,}70T_{\text{p.éb.n.}}-2 \quad (V.13)$$

$$T_{cr}=1{,}41T_{\text{p.éb.n.}}+66-11F \quad (V.14)$$

$$T_{cr}=1{,}41T_{\text{p.éb.n.}}+66-r\,(0{,}383T_{\text{p.éb.n.}}-93) \quad (V.15)$$

$$T_{cr}=1{,}027T_{\text{p.éb.n.}}+159 \quad (V.16)$$

$$p_{cr}=\frac{20{,}8T_{cr}}{V_{cr}-8} \quad (V.17)$$

où Π est le parachor; F, le nombre d'atomes de fluor dans la molécule; r, le rapport du nombre d'atomes de carbone acycliques à leur nombre total dans la molécule.

L'équation (V.13) est valable pour les corps simples sans tenir compte de leur température d'ébullition (si $T_{\text{p.éb.n.}} > 235$); on se

sert de l'équation (V.14) dans le cas des corps contenant des halogènes et du soufre ; l'équation (V.15) est mise en jeu pour les composés aromatiques et les naphtènes exempts de halogènes et de soufre et l'équation (V.16) pour tous les autres corps ne renfermant ni halogènes, ni soufre. Ces trois dernières équations sont applicables pour les composés à $T_{\text{p.éb.n.}}$ de 236 à 600.

Pour estimer approximativement les paramètres critiques, on peut se servir de la relation

$$\frac{p_{\text{cr}} \cdot V_{\text{cr}}}{T_{\text{cr}}} \approx 22 \qquad \text{(V.18)}$$

ainsi que des déductions du principe des états correspondants (*Chapitre VI*)

Exemples

1. Démontrer à l'aide de l'équation (V.9) et de l'équation

$$C_p = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(cf. le problème 6, p. 73) qu'au point critique

$$C_{p_{\text{cr}}} = \infty$$

Solution. Conformément à la relation

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$$

et à l'équation (V.9)

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial V/\partial T)_p} = 0$$

Vu qu'au point critique la dérivée $(\partial p/\partial T)_V$ est une valeur finie, on a :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \infty$$

De ce fait, en vertu de l'équation figurant dans l'énoncé de l'exemple

$$C_{p_{\text{cr}}} = \infty$$

2. La densité de l'hélium bouillant et de sa vapeur saturante a les valeurs suivantes :

T	4,59	4,23	3,90	3,30
ρ^l, g/cm³	0,1165	0,1253	0,1311	0,1395
ρ^g, g/cm³	0,02368	0,01637	0,01176	0,006435

T	2,56	2,37	2,30
ρ^l, g/cm³	0,1457	0,1466	0,1469
ρ^g, g/cm³	0,002079	0,001368	0,001159

1. Trouver, en mettant en jeu la règle du diamètre rectiligne, la densité critique de l'hélium, si $T_{cr} = 5,19$. Faire le calcul de manière graphique.

2. Déterminer la densité de l'hélium bouillant à $T = 4,71$ pour $\rho^g = 0,02699$ g/cm³. Comparer le résultat avec la valeur de $\rho^l = 0,1139$ g/cm³.

3. Estimer la température à laquelle la vapeur d'hélium surchauffée commencera à se condenser, ρ^g étant égal à 0,120 g/cm³.

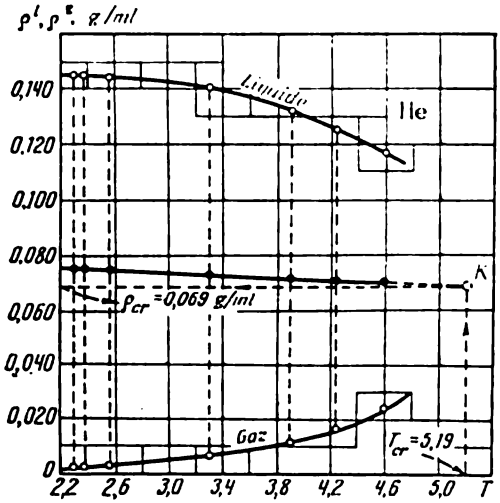


Fig. 26

Solution. Construire le diagramme (fig. 26) en coordonnées ρ^l, $\rho^g = \varphi(T)$. En trouvant à chaque température les valeurs de $(\rho^l + \rho^g)/2$, on réunit les points obtenus et l'on prolonge la ligne jusqu'à l'intersection avec la verticale T_{cr}.

1. Le point d'intersection K correspond à

$$\rho^l_{cr} = 0,069 \text{ g/cm}^3 \text{ ou } V_{cr} \approx \frac{4,00}{0,069} = 57,97$$

2. Puisque à $T = 4,71$

$$\frac{\rho^l + \rho^g}{2} \approx 0,0695$$

on a :

$$\frac{\rho^l + 0,02699}{2} = 0,0695 \text{ et } \rho^l \approx 0,112 \text{ g/cm}^3$$

ce qui diffère de 1,7 % de la valeur expérimentale.

3. D'après le diagramme on trouve que $T \approx 4,44$.

Problèmes

1. Démontrer que dans le cas où l'équation (IV.1) est juste, les paramètres critiques du corps sont égaux à

$$p_{cr}=\frac{a}{27b^2};\quad T_{cr}=\frac{8a}{27Rb}\quad \text{et}\quad V_{cr}=3b$$

En mettant en jeu ces relations, déterminer les constantes a et b de l'équation (IV.1) pour l'acétonitrile (CH_3CN), si

$$t_{cr}=274{,}7\quad \text{et}\quad p_{cr}=47{,}7$$

2. Déduire les expressions pour le calcul de p_{cr}, V_{cr} et T_{cr}, si l'*équation de Diéterici* est juste

$$p\,(V-b)=RTe^{\frac{a}{RTV}}$$

3. Déterminer le coefficient $(\partial V/\partial p)_T$ au point critique (envisager l'exemple du gaz décrit par l'équation de Van der Waals).

4. Etablir l'équation du diamètre rectiligne pour l'oxygène, si

$$t_{cr}=-118{,}8\quad \text{et}\quad V_{cr}=0{,}00233\ \text{m}^3/\text{kg}$$

et à $t=-182$

$$\rho^l=1{,}1415\ \text{et}\ \rho^g=0{,}0051\ \text{g/cm}^3$$

5. En se servant de l'équation (V.4) et de la relation approchée

$$T_{cr}=\frac{3}{2}T_{\text{p.éb.n.}}$$

trouver t_{cr} pour l'acétone dans le cas où $(\Delta H_{vap})_{\text{p.éb.n.}}=$ $=123{,}7$ cal/g.

Comparer le résultat avec la valeur la plus exacte figurant dans l'*Appendice VIII*.

6. Les équations telles que

1) $\lg p=-\dfrac{810{,}16}{T}+4{,}3371$

2) $\lg p=4{,}6728-\dfrac{1030{,}63}{312{,}23+t}$

3) $\lg p=-\dfrac{780{,}24}{T}+4{,}2563-0{,}0_3103T+1{,}4\cdot10^{-11}(T-238)^5$

sont déduites pour exprimer la relation entre la pression de vapeur saturante d'éthane et la température dans le domaine des hautes pressions.

Déterminer la pression critique d'éthane à $t_{cr}=32{,}3$.

Indiquer, en fonction des résultats trouvés, laquelle des expressions mentionnées ci-dessus est la plus exacte pour le calcul de la pression de vapeur au voisinage immédiat du point critique, si la

pression critique d'éthane suivant les données les plus incontestables est égale à 48,2 atm.

7. Aux hautes températures la pression de vapeur saturante du butène-1 a les valeurs suivantes:

t	110	120	130	140
p	21,31	25,51	30,29	35,69

Trouver la température critique sous $p_{cr} = 40{,}0$ et la définir graphiquement. Comparer le résultat avec la valeur la plus incontestable égale à 147,2 °C. Echelle recommandée: $1/T$ . . . 0,0001 degré$^{-1}$ = 50 mm et lg p. . . 0,1 = 50 mm.

8. Le point d'ébullition normal de l'éthane atteint —88,62 °C et la densité du liquide bouillant à $t_{p.éb.n.}$ est de 0,546 g/cm^3. Calculer, à l'aide de la méthode de Kiréev-Watson, la température critique et la comparer avec la température expérimentale égale à 32,2 °C.

9. Trouver, au moyen des équations (V.12)-(V.17), les paramètres critiques de l'isobutyrate d'éthyle ($C_6H_{12}O_2$) à $t_{p.éb.n.}$ = 110. Comparer les résultats avec les valeurs expérimentales de

$$t_{cr} = 280\ ; \quad p_{cr} = 30 \quad \text{et} \quad \rho_{cr} = 0{,}276\ \text{g/cm}^3$$

Pour le calcul se servir des valeurs suivantes des parachors: 4,8 (C); 17,1 (H); 20 (O).

10. En mettant en jeu les valeurs de t_{cr} et de p_{cr} imposées dans l'énoncé du problème 9, calculer la densité critique de l'isobutyrate d'éthyle. Pour le calcul se reporter à l'équation (V.18).

Comparer le résultat avec la valeur de ρ = 0,276 g/cm^3.

4. Capacités thermiques des phases coexistantes et chaleurs de transformation de phase

La capacité thermique de la phase d'équilibre (saturée) est égale à

$$C_{\text{équil}} = C_p - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\text{équil}} \qquad \text{(V.19)}$$

où $(\partial p/\partial T)_{\text{équil}}$ est pris le long de la courbe d'équilibre.

Pour le liquide bouillant aux températures lointaines de la critique et pour le corps cristallisé fondant, la dérivée $(\partial V/\partial T)_p$ est très petite; c'est pourquoi on pourra négliger pour eux le second terme du deuxième membre de l'équation (V.19).

La dépendance exacte de la chaleur de transition de phase par rapport à la température se traduit par l'équation (V.1). En outre, il est possible de se servir de la relation thermodynamique rigoureuse

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_{\text{équil}} + \frac{\Delta H}{T} \qquad \text{(V.20)}$$

qui, en vertu de (V.19) et (V.1), peut être transformée en

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p + \frac{\Delta H}{T}\left[1 - \frac{T}{\Delta V}\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right] \qquad (V.21)$$

Dans ces équations $\Delta C_{\text{équil}}$, ΔH, ΔC_p et ΔV traduisent les différences des caractéristiques molaires correspondantes des phases coexistantes.

Les équations (V.20) et (V.21) sont principalement mises en jeu pour vérifier la fiabilité des valeurs des paramètres thermodynamiques. L'équation (V.20) est employée également pour calculer la capacité thermique de la vapeur saturante.

Puisque pour la fusion et la transformation d'une modification en une autre la dérivée $(\partial \Delta V/\partial T)_p$ n'est pas grande, l'équation (V.21) prendra, pour leurs équilibres, la forme:

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \approx \Delta C_p + \frac{\Delta H}{T} \qquad (V.22)$$

Pour le cas, pratiquement le plus important, de la transition de phase —vaporisation—à $T \ll T_{cr}$, on pourra admettre la grandeur ΔV égale à V^g; alors, en assimilant la vapeur saturante au gaz parfait, on aura en vertu de (V.21):

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \approx C_p^g - C_p^l \qquad (V.23)$$

[Cette équation est moins exacte que l'équation (V.20) du fait qu'on y remplace $C^l_{\text{équil}}$ par C^l_p.]

Il est aussi possible de déterminer la dépendance $\Delta H_{\text{vap}} = \varphi(T)$ à l'aide des différentes méthodes semi-empiriques et empiriques, en particulier d'après les *équations de Koudriavtsev*

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} \approx A_1 \ln T + B_1 \qquad (V.24)$$

et

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T} \approx A_2 \ln T + B_2 T + C \qquad (V.25)$$

ainsi que d'après l'équation, recommandée par l'auteur

$$\frac{(\Delta H_{\text{vap}})_2}{(\Delta H_{\text{vap}})_1} \approx K \qquad (V.26)$$

où A_1, B_1, A_2, B_2, C et K sont les constantes; $(\Delta H_{\text{vap}})_1$ et $(\Delta H_{\text{vap}})_2$, les chaleurs de vaporisation des corps comparés aux températures également lointaines de leurs températures critiques.

(En ce qui concerne d'autres méthodes de calcul de ΔH, voir les paragraphes 1-2 de ce *Chapitre*, ainsi que p. 162 et p. 167.)

Exemples

1. A l'aide de l'équation (V.19) trouver $C^g_{\text{équil}}$ pour la vapeur d'eau à $t = 100$. Pour le calcul se servir des données citées ci-après:

$$V^g = 1{,}673; \quad V^l = 0{,}0010435 \text{ m}^3/\text{kg} \quad \text{et} \quad \Delta H_{\text{vap}} = 538{,}9 \text{ kcal/kg}$$

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $C^g_{\text{équil}} = -1{,}07$ cal/(g·degré). Pour les calculs admettre que $p = 1$ kgf/cm² et tenir compte de ce qu'à 100 et 110 °C V est égal à 1,730 et 1,781 m³/kg et H, à 639,1 et 644,2 kcal/kg respectivement.

Solution. En vertu de (V.1)

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{538{,}9 \cdot 41{,}293}{373{,}2\,(1673 - 1{,}0435)} = 0{,}03566$$

On admet que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_p \quad \text{et} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \approx \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p$$

où ΔV, ΔH sont les variations infimes de volume et d'enthalpie de la vapeur et ΔT, le changement insignifiant respectif de température le long de l'isobare.

Donc

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx \frac{1{,}781 - 1{,}730}{110 - 100} = 0{,}0051 \text{ m}^3/(\text{kg}\cdot\text{degré}) = 5{,}1 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{degré})$$

et

$$C_p \approx \frac{644{,}2 - 639{,}1}{110 - 100} = 0{,}51 \text{ kcal/(kg}\cdot\text{degré)} = 0{,}51 \text{ cal/(g}\cdot\text{degré)}$$

Substituant les valeurs trouvées dans (V.19), on aura:

$$C^g_{\text{équil}} = 0{,}51 - \frac{373{,}2 \cdot 5{,}1 \cdot 0{,}03566}{41{,}293} = -1{,}13 \text{ cal/(g}\cdot\text{degré)}$$

ce qui diffère de 5,3 % de la valeur figurant dans l'énoncé.

2. En étudiant les propriétés thermodynamiques du benzène, on est arrivé à établir que $(C_{\text{sat}})^g_{C_6H_6}$ dans l'intervalle de 72 à 267 °C est positive et que pour $t < 72$ et $t > 267$, elle est négative. Peut-on juger, d'après ces données, du caractère de la courbe orthobare sur le diagramme T-S pour le benzène? Quelles conclusions peut-on tirer des résultats trouvés, si l'on compare les valeurs de $(C_{\text{équil}})^g_{C_6H_6}$ et $(C_{\text{équil}})^v_{H_2O}$?

Solution. Il résulte de la relation

$$C_{\text{équil}} = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_{\text{équil}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{équil}}$$

déduite de l'équation (III.1), que pour les vapeurs de benzène

$$\text{pour } t=72 \text{ à } 267 \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{équil}} > 0$$

$$\text{pour } 72 > t > 267 \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{équil}} < 0$$

En ce qui concerne la vapeur d'eau à toutes les températures

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{équil}} < 0$$

(cf. fig. 21).

Pour la phase liquide, sans tenir compte de la nature du corps

$$C^{\text{l}}_{\text{équil}} \approx C^{\text{l}}_{p} > 0$$

C'est pourquoi la branche de la courbe orthobare, se rapportant au liquide bouillant, sera caractérisée par l'inégalité

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{équil}} > 0$$

Les résultats trouvés lors de la résolution de cet exemple sont représentés schématiquement fig. 27. Cette figure illustre aussi les courbes

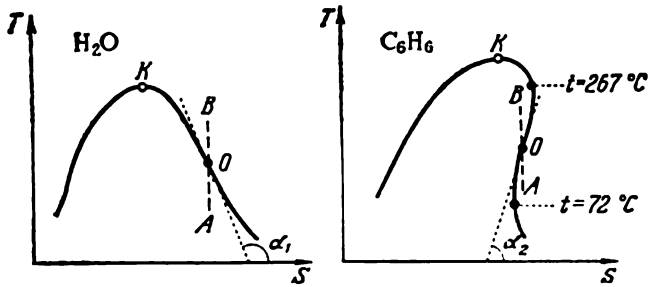


Fig. 27

de compression adiabatique (OB) et de détente adiabatique (OA) de la vapeur saturante. De plus, elle montre que la compression adiabatique de la vapeur de benzène (dans l'intervalle de 72 à 267 °C) provoque son humidification tandis que la compression adiabatique de la vapeur d'eau conduit à sa surchauffe.

La condensation de la vapeur d'eau saturante lors de la détente adiabatique est une des causes entraînant la baisse de la pression barométrique par temps pluvieux.

3. Démontrer que l'équation (V.21) peut être transformée en

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T \frac{\partial p}{\partial T}$$

Solution. Si l'on met l'équation (V.21) sous la forme

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p + \frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta H}{\Delta V}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$$

on aura alors conformément à l'équation (V.1)

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p + \Delta V \frac{\partial p}{\partial T} - T\frac{\partial p}{\partial T}\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p =$$

$$= \Delta C_p + \left[\Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p\right]\frac{\partial p}{\partial T}$$

Vu que pour chacune des phases d'équilibre

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

alors en remplaçant l'expression mise entre crochets par $(\partial \Delta H/\partial p)_T$, on obtiendra l'équation cherchée.

4. La chaleur de vaporisation du benzène à $t = 40$ et 120 est égale à 421,4 et 362,8 J/g respectivement.

Trouver la chaleur molaire de vaporisation du benzène à $t = 0$, 80, 160, 200, 240 et 280.

Comparer les résultats avec les valeurs figurant dans les ouvrages de référence:

t	0	80	160	200	240	280
ΔH_{vap}	8 360	7 359	6 133	5 351	4 227	2 141

Solution. En convertissant les valeurs imposées dans l'énoncé de l'exemple en cal/mole, on aura:

$$\Delta H_{t=40} = 421{,}4 \cdot 78{,}1 \cdot 0{,}239 = 7\,866$$

$$\Delta H_{t=120} = 362{,}8 \cdot 78{,}1 \cdot 0{,}239 = 6\,772$$

Ensuite, sur le diagramme $\Delta H_{vap}/T = \varphi(\lg T)$ (fig. 28) on porte deux points:

$$\lg T_1 = 2{,}4958$$

$$\frac{\Delta H_{vap}}{T} = \frac{7\,866}{313{,}2} = 25{,}11$$

et

$$\lg T_2 = 2{,}5946$$

$$\frac{\Delta H_{vap}}{T} = \frac{6\,772}{393{,}2} = 17{,}22$$

En reliant ces points par une droite et s'aidant de l'équation (V.24), on trouve par extrapolation et interpolation de la valeur de ΔH_{vap} aux valeurs imposées:

t	0	80	160	200	240	280
$\lg T$ . . .	2,436	2,548	2,637	2,675	2,710	2,743
$\Delta H_{vap}/T$	29,8	20,9	14,0	11,0	8,2	5,6
ΔH_{vap} . . .	8 130	7 380	6 070	5 210	4 210	3 100

Si l'on élimine le dernier chiffre, la divergence entre les valeurs expérimentales et calculées constituera 1,4 % environ.

5. La chaleur de vaporisation du tétrachlorure de carbone à $t = 80$ atteint 7 024 cal/mole.

D'après l'équation (V.26) évaluer ΔH_{vap} à $t = 260$ et comparer avec la valeur expérimentale égale à 3 063 cal/mole, pour $(t_{cr})_{CCl_4} = 283,1$. Prendre l'eau pour corps standard.

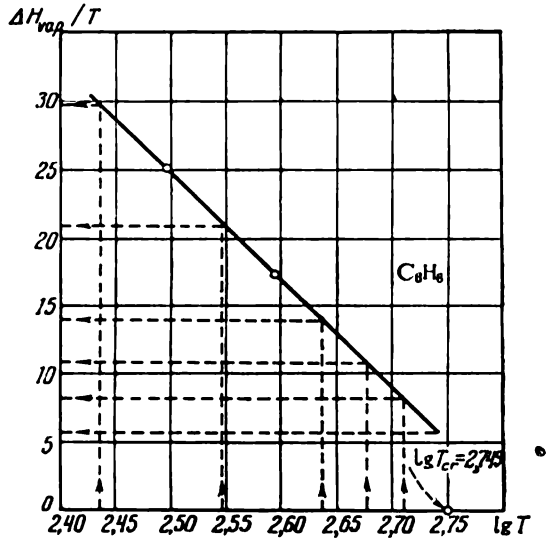


Fig. 28

Pour le calcul se servir des tables de référence des propriétés de l'eau et vapeur.

Solution. La chaleur de vaporisation de CCl_4 est donnée à

$$(t_{cr} - t)_{CCl_4} = (t_{cr} - t)_{H_2O} = 283,1 - 80 = 203,1$$

ainsi donc

$$t_{H_2O} = 374,2 - 203,1 = 171,1$$

D'après les tables de référence des propriétés de l'eau et vapeur, à cette température

$$(\Delta H_{vap})_{H_2O} \approx 488,3 \text{ kcal/kg } (8\,799 \text{ cal/mole})$$

Pour CCl_4 la constante de l'équation (V.26) est alors égale à

$$K = \frac{7\,024}{8\,799} = 0,798$$

On détermine $(\Delta H_{vap})_{CCl_4}$ à $t = 260$

$$(t_{cr} - t)_{CCl_4} = 283,1 - 260 = 23,1$$

de ce fait

$$t_{H_2O} = 374{,}2 - 23{,}1 = 351{,}1$$

D'après les tables de référence des propriétés de l'eau et vapeur, à cette température

$$(\Delta H_{vap})_{H_2O} = 208{,}9 \text{ kcal/kg } (3\,764 \text{ cal/mole})$$

En vertu de la valeur trouvée de K_{CCl_4} on obtient

$$(\Delta H_{vap})_{CCl_4} = 3\,764 \cdot 0{,}798 = 3\,004$$

ce qui diffère de 2,0 % de la valeur figurant dans l'énoncé de l'exemple.

Problèmes

1. Calculer, à l'aide de l'équation (V.20), $C_{équil}$ pour l'eau à $t = 100$ et comparer le résultat obtenu avec ceux calculés d'après l'équation (V.19) (cf. exemple 1).

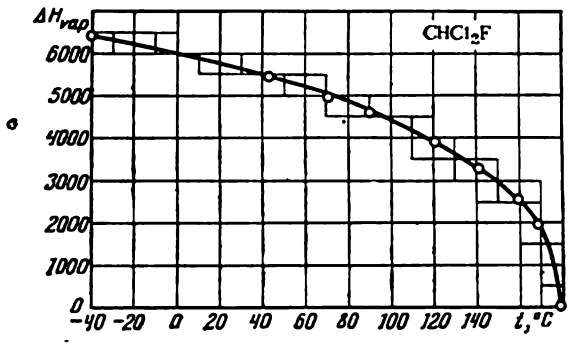


Fig. 29

Pour le calcul se servir des données suivantes:

t	99	100	101
ΔH_{vap}, kcal/kg . . .	539,5	538,9	538,3

2. La figure 29 illustre la relation entre ΔH_{vap} et la température pour le fréon-21 ($CHCl_2F$).

Trouver $C^g_{équil} - C^l_{équil}$ à $t = 0$, 60 et 130.

3. Démontrer qu'à certaines admissions l'équation exacte (V.19) peut être remplacée pour la vapeur saturante par la relation

$$C^g_{équil} = C^g_p - \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

Estimer, à l'aide de cette équation, la capacité thermique de la vapeur d'eau saturante à $t = 100$. Quant aux données nécessaires au calcul, se reporter à la solution de l'exemple 1.

Comparer le résultat avec ceux trouvés lors de la résolution de l'exemple 1 et du problème 1.

4. La capacité thermique du *m*-xylène solide et liquide à $T_{\text{p. fus. n.}} = 225$ est égale respectivement à ~29,22 et ~39,71 cal/(mole·degré). La chaleur de fusion est égale à peu près à 2 800 cal/mole.

Estimer la valeur approchée de la variation de la chaleur de fusion avec la température, rapportée à 1 °K.

5. La chaleur de vaporisation du *n*-pentane à $t = 33{,}5$ atteint 84,14 cal/g. La capacité thermique du pentane liquide à $t = 34$ est égale à ~0,524 cal/g et la capacité thermique du pentane en vapeur, à ~0,40 cal/g.

Trouver la chaleur de vaporisation à $t = 6{,}4$ et comparer avec la valeur expérimentale égale à 91,87 cal/g.

6. Les chaleurs de vaporisation de l'éthane à $T = 200$ et 270 atteignent respectivement 3 226 et 2 290 cal/mole.

Déduire l'équation (V.24).

Calculer, d'après cette équation, ΔH_{vap} à $T = 240$ et $T = 295$.

Comparer les résultats avec les valeurs trouvées à partir des données expérimentales, qui sont respectivement égales à 2 830 et ~1 381 cal/mole.

Expliquer la raison de la divergence des résultats.

7. Les chaleurs de vaporisation de l'éthane à $T = 200$, 240 et 270 atteignent respectivement 3 226, 2 830 et 2 290 cal/mole.

Déduire l'équation (V.25).

Déterminer ΔH_{vap} à $T = 280$.

Comparer le résultat avec la valeur de $\Delta H_{\text{vap}} = 2\,014$ trouvée à partir des données expérimentales.

8. La chaleur de vaporisation du propane à $t_{\text{p.éb.n.}} = -42{,}0$ est de 4 490 cal/mole et la chaleur de vaporisation de l'heptane à $t_{\text{p.éb.n.}} = 98{,}3$, de 7 660 cal/mole.

Sachant que dans la série homologue éthane-octane, la constante de l'équation (V.26) varie linéairement avec le changement de nombre d'atomes de carbone, déterminer

1) la relation entre la constante K de l'équation (V.26) et le nombre d'atomes de carbone;

2) la chaleur de vaporisation de l'éthane à $T = 184{,}1$;

3) ΔH_{vap} du butane à $t_1 = -0{,}5$ et $t_2 = 94{,}45$.

Comparer les résultats avec les valeurs trouvées à partir des données expérimentales (3 514, 5 350 et 63,20 cal/g respectivement). Pour les chaleurs de vaporisation de l'eau qui sont nécessaires au calcul, se reporter aux tables de référence des propriétés de l'eau et vapeur.

CHAPITRE VI

MÉTHODES DE CALCUL GÉNÉRALISÉES *)

1. Gaz

La plupart du temps les méthodes de calcul généralisées des grandeurs thermodynamiques sont mises en jeu pour le calcul des propriétés des gaz. Ces méthodes reposent sur le principe des états correspondants et permettent de calculer approximativement, suivant la température réduite $\tau = T/T_{cr}$ et la pression réduite $\pi = p/p_{cr}$ (faisant intervenir, dans quelques cas, les valeurs connues de certaines propriétés), à l'aide des équations ou des diagrammes, divers caractères des corps dans un intervalle de température et de pression considérable.

La relation *pression-volume-température* est définie en fonction de la dépendance du coefficient de compressibilité Z par rapport à π et à τ (fig. 30).

Il est possible de déterminer le coefficient de compressibilité $Z_{mél}$ par les moyens suivants:

1) on trouve le coefficient de compressibilité Z_i de chaque composant dans la figure 30; ensuite on calcule $Z_{mél}$ d'après l'équation

$$Z_{mél} = \sum N_i Z_i \qquad \text{(VI.1)}$$

2) le mélange est assimilé au gaz pur et on lui attribue les valeurs des paramètres pseudocritiques:

$$T'_{cr} = \sum N_i (T_{cr})_i \quad p'_{cr} = \sum N_i (p_{cr})_i \qquad \text{(VI.2)}$$

ensuite on calcule les paramètres pseudoréduits

$$\tau' = \frac{T}{T'_{cr}} \quad \text{et} \quad \pi' = \frac{p}{p'_{cr}}$$

et, enfin, on détermine $Z_{mél}$ en recourant à la figure 30.

Après avoir trouvé par tel ou tel procédé $Z_{mél}$, on calcule le volume du mélange en partant de l'équation (IV.5). Si pour le

*) Cf. dans l'*Appendice VIII* les valeurs de la température critique et de la pression critique requises pour les calculs.

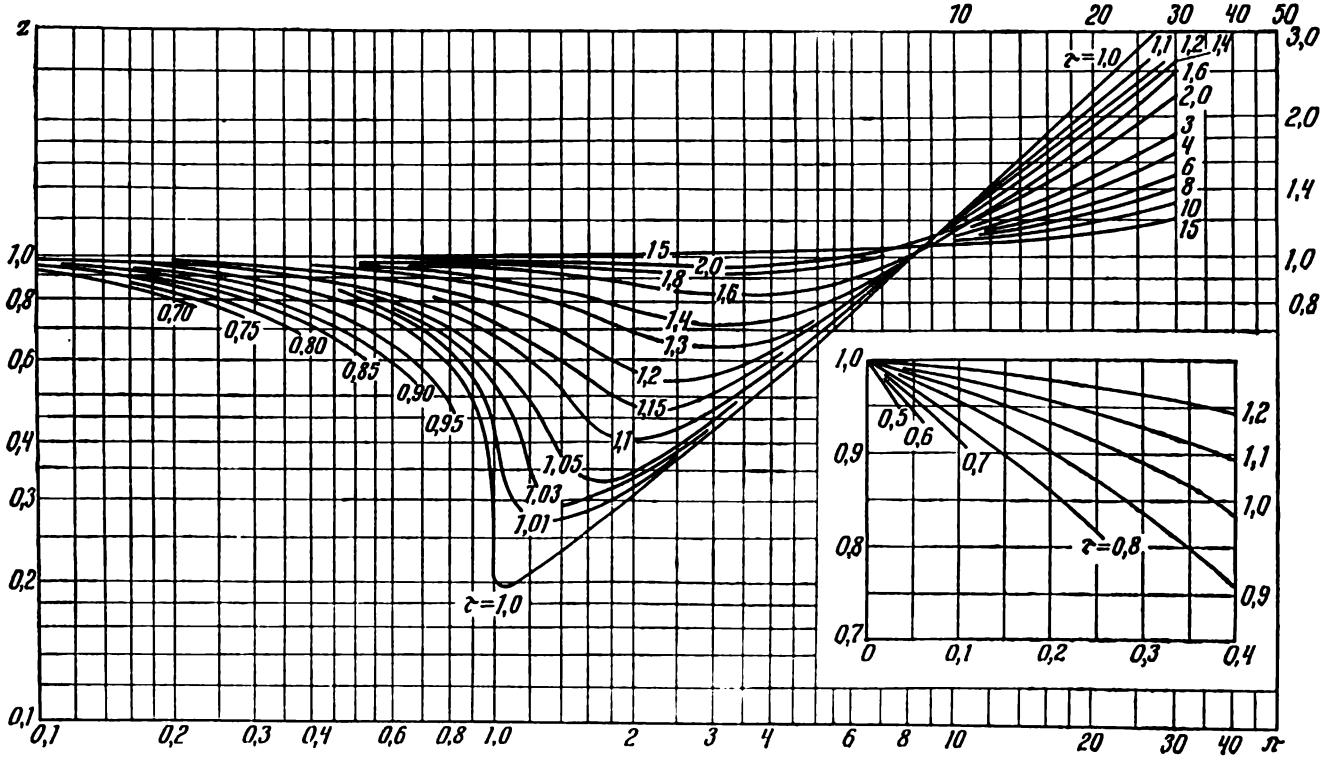
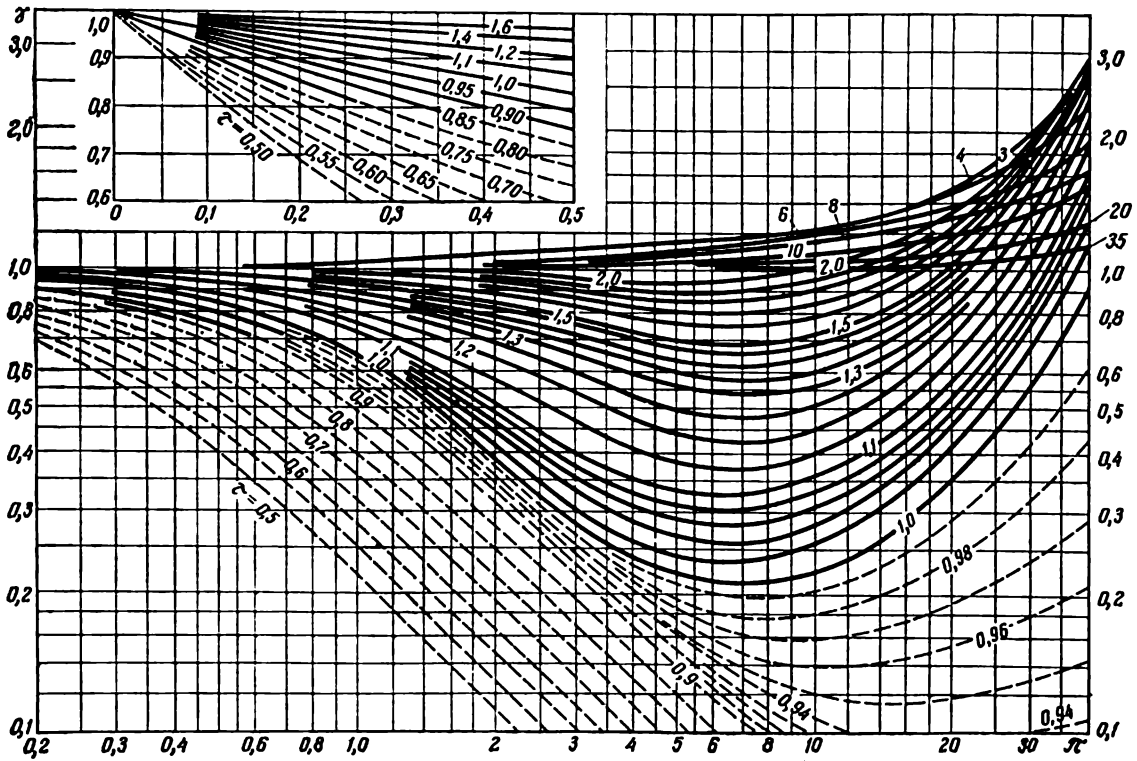

z
1,0
0,8
0,6
0,4
0,3
0,2
0,1
0,1
0,2
0,3
0,4
0,6
0,8
1,0
2
3
4
6
8
10
20
30
40
50
π
3,0
2,0
1,4
1,0
0,8
τ=1,0
1,1
1,2
1,4
1,6
2,0
3
4
6
8
10
15
0,70
0,75
0,80
0,85
0,90
0,95
1,05
1,03
1,01
1,1
1,15
1,2
1,3
1,4
1,6
1,8
2,0
15
0,9
0,7
0
0,5
0,6
0,7
τ=0,8
1,2
1,1
1,0
0,9

Fig. 30



γ
3,0
2,0
1,0
0,8
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,2
0,3
0,4
0,6
0,8
1,0
2
3
4
5
6
8
10
20
30
π
τ = 0,50
0,55
0,60
0,65
0,70
0,75
0,80
0,85
0,90
0,95
1,0
1,1
1,2
1,4
1,6
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
τ = 0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
1,1
1,2
1,3
1,5
2,0
10
8
6
4
3
20
35
0,94
0,96
0,98

Fig. 31

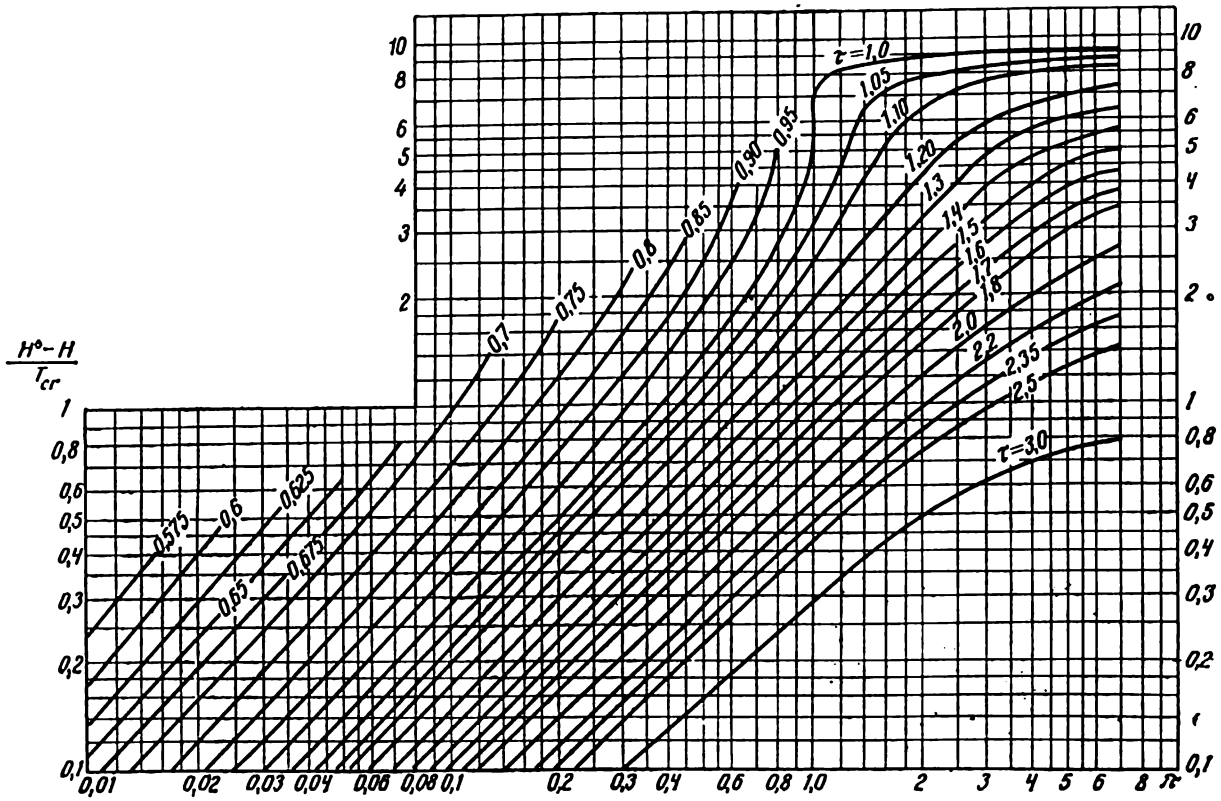
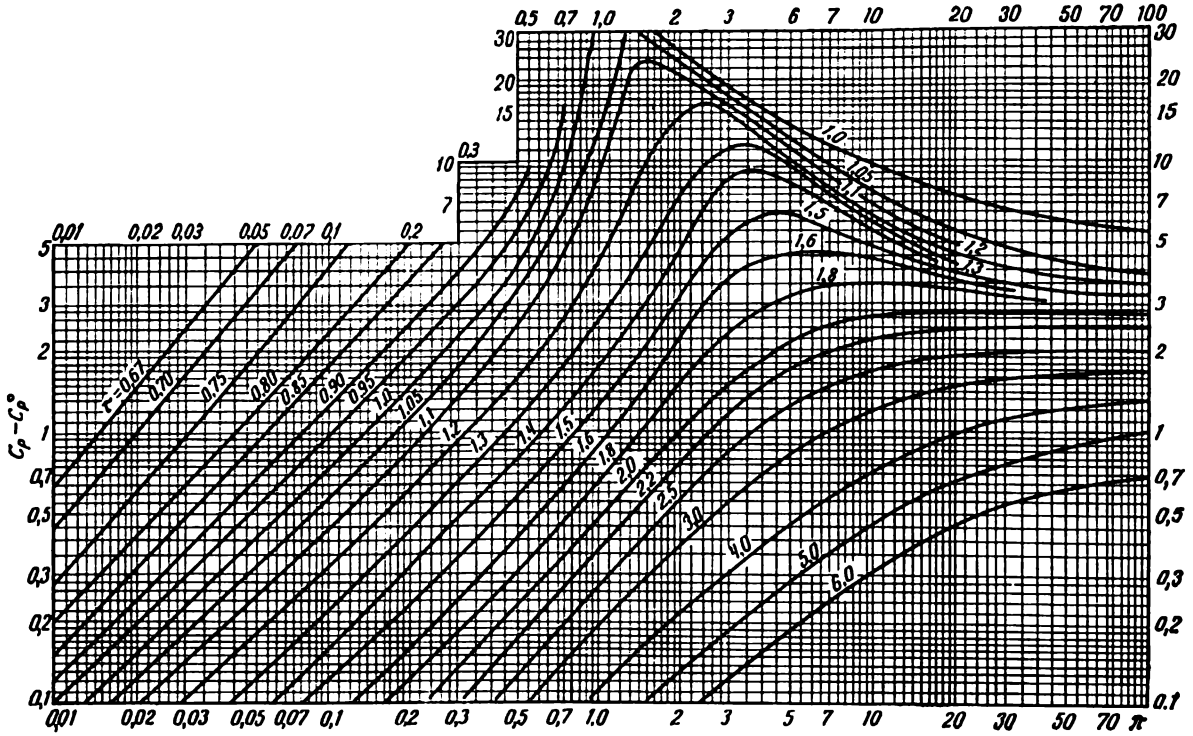

$\frac{H^\circ - H}{T_{cr}}$
$\tau = 1.0$
1.05
1.10
1.20
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
2.0
2.2
2.35
2.5
$\tau = 3.0$
0.7
0.75
0.8
0.85
0.90
0.95
0.575
0.6
0.625
0.65
0.675
0.01
0.02
0.03
0.04
0.06
0.08
0.1
0.2
0.3
0.4
0.6
0.8
1.0
2
3
4
5
6
8
π

Fig. 32



$C_p - C_p^0$
π
r=0,67
0,70
0,75
0,80
0,85
0,90
0,95
1,0
1,05
1,1
1,2
1,3
1,4
1,5
1,6
1,8
2,0
2,2
2,5
3,0
4,0
5,0
6,0

Fig. 33

calcul on se donne non pas p et T, mais p et V ou T et V, le calcul est fait à l'aide de la méthode de sélection.

La *fugacité* est calculée en mettant en jeu le diagramme $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ présenté fig. 31. Les valeurs plus exactes de γ peuvent être tirées de l'*Appendice IX*, qui comprend une plus large gamme de valeurs de π et de τ par comparaison avec le diagramme.

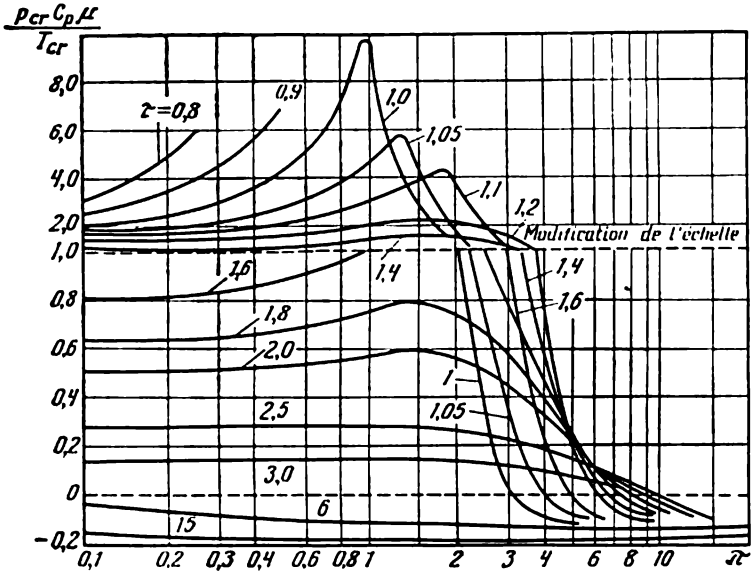


Fig. 34

Le calcul de la dépendance de l'*enthalpie* et de la *capacité thermique* de la température et de la pression est fait à l'aide des diagrammes

$$\frac{H^\circ - H}{T_{cr}} = \varphi(\pi, \tau) \text{ (fig. 32)} \quad \text{et} \quad C_p - C_p^\circ = \varphi(\pi, \tau) \text{ (fig. 33)}$$

où H° et C_p° sont l'enthalpie et la capacité thermique à une température donnée et sous une pression infinitésimale (pratiquement atmosphérique).

Pour le calcul de l'*effet d'étranglement* on peut recourir à la figure 34 et se servir de l'équation

$$\Delta T = \frac{RT_1^2}{(C_p^\circ)_{moy} T_{cr}} \frac{\ln(\gamma_1''/\gamma_1')}{\tau_1'' - \tau_1'} \qquad \text{(VI.3)}$$

où γ_1' et γ_1'' sont pris pour p_1 et, partant, pour τ_1' et τ_1'', ces derniers étant proches de $\tau_1 = T_1/T_{cr}$, de plus $\tau_1' < \tau_1$ et $\tau_1'' > \tau_1$.

Les méthodes d'additivité mises en jeu pour le calcul de la compressibilité des mélanges gazeux peuvent être utilisées pour l'estimation approchée des autres paramètres (particulièrement de H et C_p du mélange). On recommande de plus de se servir de la méthode des paramètres pseudoréduits.

Si le calcul exact est possible (par exemple, à l'aide des équations correspondantes), les figures 30-34 permettent de choisir une valeur cherchée.

Pour l'hydrogène, l'hélium et le néon, il faut dans tous les calculs de π et τ faire intervenir les grandeurs $p_{cr} + 8$ et $T_{cr} + 8$ au lieu de p_{cr} et T_{cr} pour assurer un bon accord des résultats avec l'expérience.

Exemples

1. Trouver le volume de 1 mole de méthanol gazeux à $t = 300$ et sous $p = 200$.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $V = 114$.

Solution. Les valeurs suivantes des paramètres réduits

$$\pi = \frac{200}{78,7} = 2,54 \quad \text{et} \quad \tau = \frac{300+273,2}{240,0+273,2} = 1,12$$

correspondent aux valeurs de la pression et de la température imposées dans l'énoncé de l'exemple.

Selon la figure 30

$$Z = 0,45$$

et conformément à l'équation (IV.5)

$$V = 0,45\,\frac{82,06 \cdot 573,2}{200} = 106$$

ce qui diffère de 7 % de la valeur expérimentale.

2. Quelle pression faudra-t-il maintenir dans le réservoir d'une capacité de 1 m³ pour qu'il contienne 100 kg de vapeur d'eau à $t = 500$?

Comparer le résultat avec les valeurs des tables de référence des propriétés thermodynaniques de l'eau et de la vapeur.

Solution. La température réduite est égale à

$$\tau = \frac{773,2}{647,3} = 1,2$$

Conformément à l'équation (IV.5)

$$p = Z\,\frac{RT}{V} = Z\,\frac{82,06 \cdot 773,2}{\dfrac{1 \cdot 10^6}{100 \cdot 10^3/18,02}} = Z\,\frac{82,06 \cdot 773,2}{180,02} = 352,1Z$$

de sorte que

$$Z = \frac{p}{352,1} = \frac{\pi p_{cr}}{352,1} = \frac{218,5}{352,1}\,\pi = 0,62\pi$$

Tracer sur la figure 30, par le point aux coordonnées $\pi = 1$ et $Z = 0{,}62$, une droite sous angle de 45° *) jusqu'à l'intersection avec l'isotherme $\tau = 1{,}2$; on aura $Z \approx 0{,}75$ et $\pi \approx 1{,}2$.

Donc,

$$p \approx 1{,}2 \cdot 218{,}5 = 262{,}2$$

A $t = 500$ et sous $p = 262{,}2 \cdot \frac{760}{735} = 271{,}1$ kgf/cm² (selon les tables des propriétés thermodynamiques de l'eau et de la vapeur, extrapolation linéaire), on trouve:

$$V = 0{,}01020 \text{ m}^3/\text{kg} \left(\text{au lieu de } V = \frac{1}{100} = 0{,}01 \text{ m}^3/\text{kg}\right)$$

la divergence constitue 2 %.

3. Etablir la température pour laquelle le méthane comprimé jusqu'à $p = 140$ aura la densité $\rho = 0{,}00602$. Faire le calcul à l'aide du diagramme $Z = \varphi(\pi, \tau)$.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $t = 50$.

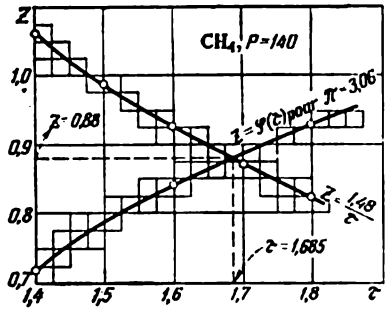


Fig. 35

Solution. Puisque

$$\pi = \frac{140}{45{,}8} = 3{,}06 \quad \text{et} \quad V = \frac{1}{0{,}00602} = 166{,}1$$

on aura en vertu de l'équation (IV.5)

$$140 \cdot 166{,}1 = Z \cdot 82{,}06 \cdot T \text{ ou } 140 \cdot 166{,}1 = Z \cdot 82{,}06 \cdot T_{cr} \cdot \tau$$

d'où

$$Z = \frac{140 \cdot 166{,}1}{82{,}06 \cdot 191{,}0\tau} = \frac{1{,}48}{\tau}$$

En partant de la figure 30, on trouve la dépendance de Z vis-à-vis de τ à $\pi = 3{,}06$ et on la porte sur le diagramme (fig. 35). L'intersection de la courbe tracée avec la courbe $Z = 1{,}48/\tau$ donne la valeur cherchée de $\tau \approx 1{,}685$.

Par conséquent,

$$T \approx 1{,}685 \cdot 191{,}0 = 321{,}8 \text{ (48,6 °C)}$$

ce qui diffère de 1,4° par rapport à la valeur expérimentale.

4. En recourant à la méthode des paramètres pseudocritiques, calculer la pression sous laquelle se trouvera le mélange constitué

*) Après le calcul des logarithmes, l'équation $Z = k\pi$ prendra la forme $\lg Z = \lg k + \lg \pi$ à laquelle correspond cet angle d'inclinaison de la droite en coordonnées $\lg Z - \lg \pi$ (fig. 30).

de 34,75 % d'ammoniac et de 65,25 % d'hydrogène, pour qu'à $t = 200$ une mole de ce mélange occupe le volume de 196 cm³.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $p = 200$.

Solution. Conformément à l'équation (VI.2)

$$T'_{cr} = 0{,}3475 \cdot 405{,}6 + 0{,}6525\,(33{,}2 + 8) = 140{,}95 + 26{,}88 = 167{,}8$$

$$p'_{cr} = 0{,}3475 \cdot 111{,}5 + 0{,}6525\,(12{,}8 + 8) = 38{,}75 + 13{,}57 = 52{,}3$$

$$\tau' = \frac{200 + 273{,}2}{167{,}8} = 2{,}82$$

$$\pi' = \frac{p}{52{,}3}$$

On trouve la pression à l'aide de la méthode des approximations successives.

Sous $p = 200$ on aura :

$$\pi' = 3{,}82 \text{ et suivant la figure 30 } Z \approx 0{,}98$$

de ce fait

$$V = \frac{0{,}98 \cdot 82{,}06 \cdot 473{,}2}{200} \approx 190$$

ce qui ne coïncide pas avec la valeur imposée dans l'énoncé de l'exemple.

Sous $p = 190$ on aura :

$$\pi' = 3{,}63 \text{ et suivant la figure 30 } Z \approx 0{,}98$$

de sorte que

$$V = \frac{0{,}98 \cdot 82{,}06 \cdot 473{,}2}{190} \approx 200$$

On trouve définitivement que $p = 195$ atm, ce qui diffère de 2,5 % de la valeur expérimentale.

Il faudra considérer le résultat comme bon en tenant compte de l'authenticité insuffisante de la valeur de Z.

5. Calculer la fugacité du méthane à $t = 0$ et sous $p = 200$ et comparer avec la valeur obtenue au cours de la résolution du problème 3 (p. 102).

Solution. En prenant en considération les valeurs de

$$\pi = \frac{273{,}2}{191{,}0} = 1{,}43 \quad \text{et} \quad \pi = \frac{200}{45{,}8} = 4{,}37$$

et en recourant à la figure 31 on démontre que

$$\gamma = 0{,}68$$

alors

$$f = 0{,}68 \cdot 200 = 136$$

ce qui diffère de 2,5 % de la valeur trouvée au cours de la résolution du problème mentionné.

6. Déterminer la variation d'enthalpie dans la compression isotherme de 1 kg de vapeur d'eau à partir d'une pression très basse jusqu'à $p = 200$ kgf/cm² pour $t = 500$.

Confronter le résultat avec la valeur exacte de

$$H^\circ - H = 832{,}9 - 774{,}7 = 58{,}2 \text{ kcal/kg}$$

Solution. A partir de la valeur de

$$\pi = \frac{200 \cdot 735/760}{218{,}5} = 0{,}89 \quad \text{et} \quad \tau = \frac{773{,}2}{647{,}3} = 1{,}20$$

et en recourant à la figure 32 on obtient :

$$\frac{H^\circ - H}{T_{cr}} = 1{,}7$$

de sorte que

$$H^\circ - H = 1\,100 \text{ (61,1 kcal/kg)}$$

La valeur obtenue diffère de 5 % de la valeur tabulée.

7. Trouver $(C_p)_{CH_3OH}$ sous $p = 100$ et à $t = 340$ et comparer avec la valeur de $C_p \approx 30$ calculée à partir des données expérimentales, si sous $p = 1$ et à $t = 340$ $(C_p)_{CH_3OH} \approx 17{,}8$.

Solution. Selon la figure 33, aux valeurs de

$$\pi = \frac{100}{78{,}7} = 1{,}27 \quad \text{et} \quad \tau = \frac{613{,}2}{513{,}2} = 1{,}19$$

correspond la valeur de

$$C_p - C_p^\circ \approx 8$$

alors

$$C_p \approx 8 + 17{,}8 \approx 26$$

ce qui diffère de 13 % de la valeur imposée dans l'énoncé de l'exemple. Une si grande divergence est probablement expliquée par l'association des molécules de méthanol.

8. 1) Trouver d'après l'équation

$$C_p = \sum N_i (C_p)_i$$

la capacité thermique du mélange azote + hydrogène (1 : 3) à $t = 25$ et sous $p = 100$; déterminer la capacité thermique de l'hydrogène et de l'azote sous hautes pressions d'après la figure 33. Les valeurs de $(C_p^\circ)_{298}$ pour l'hydrogène et l'azote sont respectivement 6,89 et 6,96 cal/(mole·degré).

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $C_p = 7{,}19$.

2) Peut-on considérer, sous les conditions indiquées, la capacité thermique molaire du mélange azote + hydrogène comme une grandeur additive, si les capacités thermiques de l'hydrogène et de l'azote sous $p = 500$ et à $t = 100$ valent respectivement 7,00 et 7,84 cal/(mole·degré) ?

Solution. 1) Puisque à $t = 25$ et sous $p = 100$ les paramètres réduits sont égaux à

$$\pi_{N_2} = \frac{100}{33,5} = 2,985 \qquad \tau_{N_2} = \frac{298,2}{126,1} = 2,42$$

$$\pi_{H_2} = \frac{110}{20,8} = 4,81 \qquad \tau_{H_2} = \frac{298,2}{41,2} = 7,24$$

on aura en prenant en considération la figure 33:

$$(C_p - C_p^\circ)_{N_2} = 0,90 \quad \text{et} \quad (C_p - C_p^\circ)_{H_2} \approx 0,12$$

Alors

$$(C_p)_{N_2} = 6,96 + 0,90 = 7,86$$

$$(C_p)_{H_2} = 6,89 + 0,12 = 7,01$$

et

$$C_p = 0,75 \cdot 7,01 + 0,25 \cdot 7,86 = 7,22$$

ce qui diffère de 0,4 % de la valeur expérimentale.

2) Considérant la capacité thermique comme une grandeur additive, on aura:

$$C_p = 0,75\,(C_p)_{H_2} + 0,25\,(C_p)_{N_2} = 0,75 \cdot 7,00 + 0,25 \cdot 7,84 = 7,21$$

ce qui diffère de 0,3 % de la valeur expérimentale.

La bonne coïncidence des valeurs (dans les limites des erreurs d'expérience) est expliquée par le fait que pour le mélange azote + hydrogène, même sous hautes pressions, la loi de l'additivité des volumes est juste, c'est-à-dire que l'on peut assimiler ce mélange à la solution idéale.

9. Trouver la baisse de température lors de l'étranglement de l'air de $p_1 = 150$ à $p_2 = 0$ dans le cas où $t_1 = 0$ et $C_p^\circ \approx 6,95$.

Confronter le résultat avec la valeur expérimentale de $\Delta T = 36,7$ et avec la valeur de $\Delta T = 30,3$ obtenue au cours de la résolution du problème 8 (p. 117).

Solution. Les paramètres réduits correspondant à l'état initial sont égaux à

$$\pi_1 = \frac{150}{37,2} = 4,03 \qquad \tau_1 = \frac{273,2}{132,3} = 2,06$$

Adoptons

$$\tau_1' = 2,0 \qquad \tau_1'' = 2,1$$

alors on trouvera dans l'*Appendice IX*:

$$\gamma_1' = 0,93 \qquad \gamma_1'' = 0,95$$

Conformément à l'équation (VI.3) la baisse de température est alors de

$$\Delta T = \frac{4,576 \cdot 273,2^2 \lg (0,95/0,93)}{6,95 \cdot 132,3\,(2,1 - 2,0)} = 34,3$$

ce qui diffère respectivement de 2,4 et 4,0° par rapport à la valeur expérimentale et au résultat de la résolution du problème 8 (p. 117).

Problèmes

1. Un dm³ d'azote est prélevé du réservoir dans lequel $p = 500$ et $t = 20$ pour être transvasé dans un autre réservoir où il sera maintenu sous $p = 10$ et à $t = 0$.

De combien de fois le volume d'azote modifiera-t-il?

2. De combien de fois le volume d'éthane changera-t-il, si on le comprime de $p_1 = 20,41$ à $p_2 = 170,1$ en le refroidissant simultanément de $t_1 = 104,4$ jusqu'à $t_2 = 32,2$?

Comparer le résultat avec les valeurs expérimentales, si le volume initial est égal à 46,98 cm³/g et le volume final, à 2,421 cm³/g.

3. Etablir la pression de 1 mole d'ammoniac occupant à $t = 300$ un volume $V = 70,0$. Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $p = 488,5$.

4. Jusqu'à quelle température peut-on chauffer le cylindre de 3 dm³ contenant 0,5 kg de dioxyde de carbone pour que la pression dans ce cylindre ne dépasse pas 100 kgf/cm² au manomètre?

5. Un mélange renfermant 74,2 % volumiques du méthane et 25,8 % volumiques de l'azote est comprimé à $t = 100$ jusqu'à $p = 300$.

Déterminer, en mettant en jeu la méthode des paramètres pseudoréduits, le volume renfermant 1 mole de mélange.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $V = 106,0$.

6. Trouver à l'aide de l'équation (VI.1) le volume que va occuper 1 mole de mélange constitué de 31,5 % d'hydrogène, 35,2 % d'azote et 33,3 % de dioxyde de carbone à $t = 0$ et sous $p = 400$.

Confronter le résultat avec la valeur de $V = 59,12$.

7. Estimer le volume et la pression de 1 mole de mélange sous les conditions correspondant au problème 5, si le calcul est fait en se basant sur les suppositions de

1) l'additivité des volumes;

2) l'additivité des pressions.

Comparer les résultats avec les valeurs expérimentales.

8. Evaluer la pression et le coefficient de compressibilité de l'éthylène dans le cas où $\gamma = 0,68$ à $t = 137,5$. Faire le calcul à l'aide des valeurs figurant dans l'*Appendice IX*.

9. Calculer la fugacité du méthanol à $t = 300$ et sous $p = 200$. Effectuer le calcul en recourant à la figure 31.

10. Déterminer la variation d'enthalpie dans la compression du méthane de $p_1 = 68$ à $p_2 = 170$ pour $t = 21,1$.

Confronter le résultat avec la valeur expérimentale égale à —22,1 cal/g.

11. Estimer la variation de température lors de l'étranglement adiabatique de l'air à partir de $p_1 = 150$ jusqu'à $p_2 = 0$, si $T_1 = 300$ et $C_p = 7{,}0$.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale égale à 28,3.

12. De combien la capacité thermique de l'azote variera-t-elle dans sa compression isotherme de $p_1 = 1$ jusqu'à $p_2 = 200$ pour $t = 100$?

Confronter le résultat avec la valeur expérimentale de $\Delta C_p = 7{,}92 - 6{,}94 = 0{,}98$.

13. Envisager la possibilité de mise en jeu de la méthode des paramètres pseudoréduits pour le calcul de la capacité thermique sur l'exemple du mélange hydrogène + ammoniac, si en traitant les données expérimentales relatives à la compressibilité du mélange constitué de 34,75 % d'ammoniac et de 65,25 % d'hydrogène, on a trouvé qu'à $t = 150$ et sous $p = 300$ $C_p = 9{,}58$.

Admettre que pour $t = 150$ $C_p^\circ = 7{,}79$. L'erreur de calcul est estimée à 1-4 %.

14. Déterminer à l'aide de (VI.3) l'abaissement de température lors de l'étranglement de la vapeur d'eau à partir de $p_1 = 20$ kgf/cm² et $t_1 = 300$ jusqu'à $p_2 = 1$ kgf/cm².

Comparer le résultat à celui du calcul suivant le diagramme *H-S*.

15. Déterminer, en recourant à la figure 34, l'effet d'étranglement différentiel pour le méthane sous $p = 50$ et à $t = 100$, pour $C_p = 10{,}0$.

Confronter le résultat avec les valeurs expérimentales 0,230-0,242.

2. Equilibre liquide-vapeur

Pour estimer approximativement les propriétés termodynamiques du liquide et de la vapeur en équilibre, on peut mettre en jeu tout un nombre de diagrammes et d'équations. Ainsi, pour déterminer l'ordre des valeurs des températures d'ébullition et de la pression de la vapeur saturante, on peut recourir à la figure 36 illustrant la relation entre la pression réduite de vapeur et la température réduite d'ébullition. On peut estimer la densité de la vapeur saturante et du liquide bouillant d'après le diagramme représenté fig. 37 (ici *K* est le point critique).

L'erreur moyenne de calcul suivant les figures 36 et 37 constitue 5-15 %, bien que dans certains cas elle puisse être plus grande.

Pour le calcul des chaleurs de vaporisation, on se servira du diagramme de Meissner (fig. 38) ou de l'*équation de Watson*

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{(\Delta H_{\text{vap}})_1} = \left(\frac{1-\tau}{1-\tau_1}\right)^{0,38} \qquad \text{(VI.4)}$$

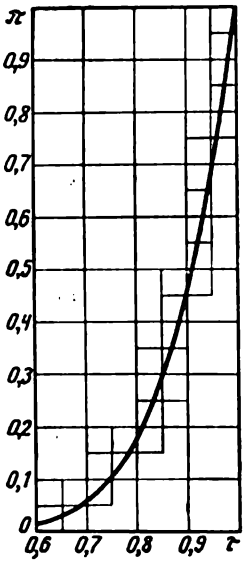


Fig. 36

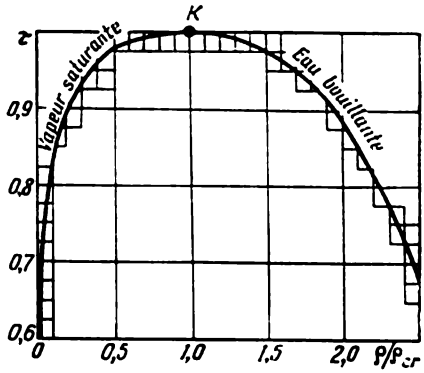


Fig. 37

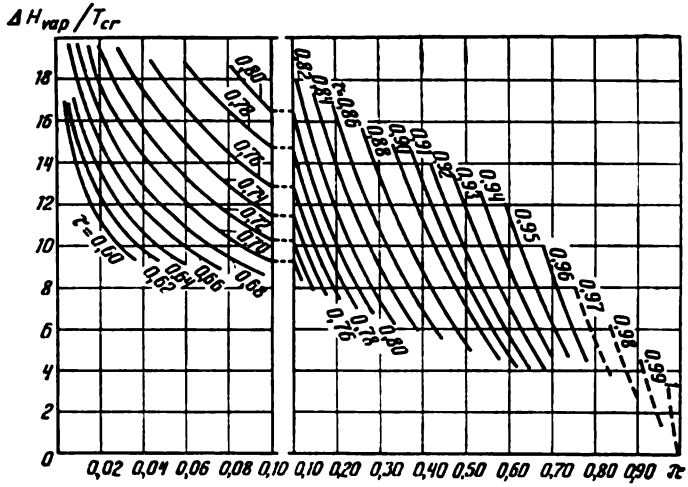


Fig. 38

En faisant le calcul à l'aide des valeurs présentées fig. 38, il est à connaître les paramètres critiques et les températures d'ébullition sous une pression quelconque; pour le calcul à partir de (VI.4) il est indispensable de se donner les paramètres critiques et une valeur de la chaleur de vaporisation, $(\Delta H_{vap})_{p.éb.n.}$ par exemple.

Pour préciser la valeur de $(\Delta H_{vap})_{(V.3a)}$, trouvée au moyen de l'équation (V.3a), on recommande de mettre en jeu la relation

$$\frac{(\Delta H_{vap})_{(V.3a)}}{\Delta H_{vap}} \approx 1{,}01 + 1{,}4\pi \qquad \text{(VI.5)}$$

où ΔH_{vap} est la valeur précisée de la chaleur de vaporisation.

Exemples

1. Trouver la pression de la vapeur saturante d'acétone à $t = 181$ et comparer le résultat avec la valeur expérimentale égale à 20 atm.

Solution. En se servant de la valeur de

$$\tau = \frac{454{,}2}{508{,}2} = 0{,}894$$

on obtient en recourant à la figure 36 : $\pi \approx 0{,}45$; alors $p \approx 0{,}45 \times 47 = 21{,}2$, ce qui diffère de 6 % de la valeur exacte.

2. Déterminer pour l'éthylène la densité du liquide bouillant et de la vapeur saturante à $t = -19{,}20$ dans le cas où $t_{cr} = 9{,}6$ et $\rho_{cr} = 0{,}21597$ g/cm³.

Confronter les résultats avec les valeurs expérimentales, qui sont égales respectivement à 0,41313 et 0,051138 g/cm³.

Solution. En envisageant la figure 37, on trouve que pour $\tau = 0{,}898$ les densités réduites sont :

$$\frac{\rho^l}{\rho_{cr}} = 1{,}95 \quad \text{et} \quad \frac{\rho^g}{\rho_{cr}} = 0{,}22$$

Alors

$$\rho^l = 1{,}95 \cdot 0{,}216 = 0{,}421 \text{ g/cm}^3$$
$$\rho^g = 0{,}22 \cdot 0{,}216 = 0{,}0475 \text{ g/cm}^3$$

Les valeurs calculées diffèrent respectivement de 1,9 et 7,0 % par rapport aux valeurs expérimentales.

3. La chaleur de vaporisation de l'octane à $t_{p.éb.n.} = 125{,}7$ vaut 70,4 cal/g.

Trouver à l'aide de l'équation (VI.4) ΔH_{vap} à $t = 79$ (la valeur expérimentale est égale à 78,3).

Solution. La chaleur de vaporisation est donnée à

$$\tau = \tau_{p.éb.n.} = \frac{398{,}9}{569{,}4} = 0{,}70$$

Il faut déterminer la chaleur de vaporisation pour

$$\tau_1 = \frac{352,2}{569,4} = 0,62$$

Alors, en vertu de (VI.4):

$$\frac{70,4}{(\Delta H_{vap})} = \left(\frac{1-0,70}{1-0,62}\right)^{0,38} = \left(\frac{0,30}{0,38}\right)^{0,38}$$

d'où

$$\Delta H_{vap} = \frac{70,4}{0,79^{0,38}} = 77,0 \text{ cal/g}$$

ce qui diffère de 1,7 % de la valeur expérimentale.

Problèmes

1. Estimer la température d'ébullition du chlore sous une pression de 20 atm.

Comparer le résultat avec la valeur exacte de $t = 65$.

2. Déterminer la pression de la vapeur saturante de bromure d'aluminium à $t = 450$ pour $t_{cr} = 495$. Confronter le résultat avec la valeur trouvée à l'aide de l'équation établie pour l'intervalle de 440 à 495 °C:

$$\lg p \text{ (kgf/cm}^2) = 3,9241 - \frac{1\,907}{T}$$

3. Déduire, en recourant à la figure 37, l'équation de la droite en coordonnées

$$\frac{T}{T_{cr}} = \varphi\left(\frac{\rho}{\rho_{cr}}\right)$$

4. En mettant en jeu l'équation déduite au cours de la résolution du problème 3, déterminer la température critique du bromure d'aluminium, si à $t = 400$ $\rho^l = 1,846$ et $\rho^g = 0,1186$ et $\rho_{cr} = 0,8875$.

Comparer le résultat avec les valeurs trouvées en se basant sur les données expérimentales: 495 et 499 °C.

En se servant de la valeur calculée de t_{cr}, déterminer ρ^g à $t = 460$ pour $\rho^l = 1,565$. Confronter le résultat avec la valeur expérimentale de $\rho^g = 0,2788$.

5. Evaluer la dépense de chaleur pour la vaporisation de 1 kg de toluène à $t = 84$, si $t_{p.éb.n.} = 110,6$.

6. Les chaleurs de vaporisation de l'eau à $t = 200$ et 300 sont égales respectivement à 463,5 et 335,1 kcal/kg.

Trouver à l'aide de l'équation (VI.4) la température critique et la comparer avec la valeur tabulée.

7. Déterminer en partant de la figure 38 la chaleur de vaporisation du chloroforme à $t_{\text{p.éb.n.}} = 61{,}3$.

Confronter le résultat avec les valeurs imposées dans l'énoncé et la solution de l'exemple 3 (p. 120).

8. Les enthalpies de l'eau et de la vapeur d'eau à $t = 200$ et sous $p = 15{,}857$ kgf/cm^2 sont égales respectivement à 667,0 et 203,5 kcal/kg. Déterminer la pression critique. Comparer le résultat avec les valeurs tabulées (cf. *Appendice VIII*).

9. De combien le résultat du calcul de la chaleur de vaporisation du phosgène (exemple 7, p. 124) changera-t-il, si l'on se sert de l'équation (VI.5)?

CHAPITRE VII

SOLUBILITÉ

1. Influence de la température

La relation entre la solubilité N (fraction molaire) et la température (ou la température de cristallisation du composé) sous $p =$ $=$ const est exprimée par l'*équation de Schröder*

$$\lg N = \frac{\Delta H\,(T - T^\circ)}{4{,}576 \cdot T^\circ T} \qquad \text{(VII.1)}$$

Cette équation est exacte à condition que:

1) la solution soit *idéale* dans l'intervalle de $N = 1$ à N et qu'un constituant *pur* y soit cristallisé;

2) la chaleur de fusion molaire ΔH d'un constituant donné reste constante dans les limites de la température de fusion T° jusqu'à la température T où sa solubilité est égale à N.

Pour les calculs il est aussi possible de se servir du diagramme $\lg N = \varphi\,(1/T)$.

Par résolution commune des équations (VII.1) pour deux corps, on détermine les coordonnées du *point eutectique*; de tels calculs peuvent être étendus à tout nombre de constituants.

Outre le calcul d'équilibre constituant solide-solution saturée, l'équation (VII.1) peut être utilisée (en observant les conditions indiquées) pour calculer la solubilité des gaz *); dans ce cas les grandeurs ΔH et T° représenteront respectivement la chaleur et la température de condensation. A l'aide de l'équation (VII.1) il est aussi possible de déterminer la relation entre la température d'ébullition et la concentration de la solution.

Pour les cas où le mélange obéit aux lois des solutions diluées infiniment, l'équation (VII.1) peut être simplifiée, et l'interrelation entre la température et la concentration dans le système solution-constituant pur peut alors être présentée par l'expression

$$T - T^\circ = k \cdot c \qquad \text{(VII.2)}$$

conformément à laquelle l'abaissement de la température de cristallisation (accroissement de la température d'ébullition) est pro-

*) Cf. aussi le paragraphe suivant.

portionnel à la concentration du soluté. La *constante cryoscopique* (*ébullioscopique*) k est une *constante d'extrapolation* ; sa valeur dépend uniquement de la nature du solvant et des unités de concentration. Si l'on exprime la concentration en moles de soluté pour 1 000 g de solvant (molalité), on aura :

$$k = \frac{R\,(T_1^\circ)^2 \cdot M_1}{1\,000 \cdot \Delta H_1} \qquad \text{(VII.3)}$$

et

$$c = \frac{\dfrac{g_2}{M_2}}{\dfrac{g_1}{1\,000}} \qquad \text{(VII.4)}$$

où g_2 et M_2 sont la prise d'essai et la masse moléculaire du soluté ; g_1 et M_1, la prise d'essai et la masse moléculaire du solvant ; T_1°, la température de solidification (ébullition) du solvant ; ΔH_1, la chaleur molaire de solidification (vaporisation) du solvant.

L'équation (VII.2) en combinaison avec les équations (VII.3) et (VII.4) est largement utilisée pour le calcul de M_2.

Pour déterminer la relation quantitative entre les phases dans le système hétérogène, on se sert de la *règle du levier*: le point correspondant à la composition sommaire du système coïncide avec le point d'appui du levier dont la longueur est égale au tronçon entre les points correspondant aux compositions des phases (droite de connexion), tandis que les forces agissant sur lui sont numériquement égales à leurs masses ; c'est pourquoi ces dernières sont inversement proportionnelles à ces tronçons.

Exemples

1. La solubilité de l'acétylène cristallisé dans l'oxygène liquide et l'azote constitue :

T	90,7	68,5
$(N_{C_2H_2})_{O_2}$ . . .	$6{,}76 \cdot 10^{-6}$	$0{,}794 \cdot 10^{-6}$
$(N_{C_2H_2})_{N_2}$ . . .	$13{,}6 \cdot 10^{-6}$	$0{,}955 \cdot 10^{-6}$

Considérant ces solutions comme idéales, déterminer la chaleur de dissolution de l'acétylène dans les solvants mentionnés.

Comparer le résultat avec celui trouvé lors de la résolution du problème 29 (p. 130).

Solution. En vertu de (VII.1)

$$\lg \frac{N''_{C_2H_2}}{N'_{C_2H_2}} = \frac{\Delta H}{4{,}576} \frac{T'' - T'}{T'T''}$$

alors pour la solution d'acétylène dans l'oxygène

$$\lg \frac{6,76\cdot 10^{-6}}{0,794\cdot 10^{-6}} = \frac{\Delta H(90,7-68,5)}{4,576\cdot 90,7\cdot 68,5}$$

d'où

$$\Delta H = \frac{0,93013\cdot 4,576\cdot 90,7\cdot 68,5}{22,2} = 1\,190$$

Pour la solution d'acétylène dans l'azote

$$\lg \frac{13,6\cdot 10^{-6}}{0,955\cdot 10^{-6}} = \frac{\Delta H\,(90,7-68,5)}{4,576\cdot 90,7\cdot 68,5}$$

d'où

$$\Delta H = \frac{1,15354\cdot 4,576\cdot 90,7\cdot 68,5}{22,2} = 1\,480$$

Puisque les valeurs trouvées se distinguent essentiellement de $(\Delta H_{fus})_{C_2H_2}$ (cf. la solution du problème 29, p. 130), les solutions indiquées ne sont pas idéales. Il est aisé de voir que la dissolubilité de l'acétylène dans l'oxygène et l'azote est inférieure à la dissolubilité idéale.

2. 1. Peut-on juger d'après le diagramme $\lg N = \varphi\,(1/T)$ si la solution est idéale ou non?

2. On présente ci-dessous les données concernant la composition du nitrate d'ammonium et du nitrate de lithium en fusion saturée

t	153,9	135,6	121,1
$N_{LiNO_3}\cdot 100$ . .	5,74	11,40	16,98

Calculer la température de fusion et la chaleur de fusion du nitrate d'ammonium. Les valeurs expérimentales sont égales respectivement à $t_{fus} = 169,5$ et $\Delta H_{fus} = 1\,460$. Faire le calcul de façon graphique.

Solution. 1. Il résulte de l'équation (VII.1) que $\frac{\partial \lg N}{\partial (1/T)} = -\Delta H/4,576$; donc, si les points sur le diagramme $\lg N = \varphi\,(1/T)$ se rangent sur la droite qui, étant prolongée, atteint le point avec les coordonnées $\lg N = 0$ et $1/T^\circ = 1/T^\circ_{fus}$ et qu'en même temps son inclinaison corresponde à la condition

$$4,576\,\frac{\partial \lg N}{\partial (1/T)} = -4,576\,\mathrm{tg}\,\alpha = \Delta H_{fus}$$

la solution sera idéale.

Si, par contre, compte tenu de l'erreur d'expérience, au moins une des exigences indiquées n'est pas respectée, on ne pourra considérer la solution comme idéale.

2. Les données figurant dans l'énoncé sont converties en $1/T$ et $\lg N_{NH_4NO_3}$:

$1/T\cdot 10^4$	23,41	24,46	25,36
$\lg N_{NH_4NO_3}$	−0,0257	−0,0526	−0,0808

On construit le diagramme $\lg N_{NH_4NO_3} = \varphi(1/T)$ (fig. 39). En prolongeant la droite jusqu'à la valeur de $\lg N_{NH_4NO_3} = 0$ ($N_{NH_4NO_3} = 1$), on trouve:

$$\frac{1}{(T^\circ_{fus})_{NH_4NO_3}} \cdot 10^4 \approx 22{,}55$$

d'où

$$(T^\circ_{fus})_{NH_4NO_3} = 443{,}5\ (170{,}3\ ^\circ C)$$

ce qui diffère de 0,8° par rapport à la valeur expérimentale.

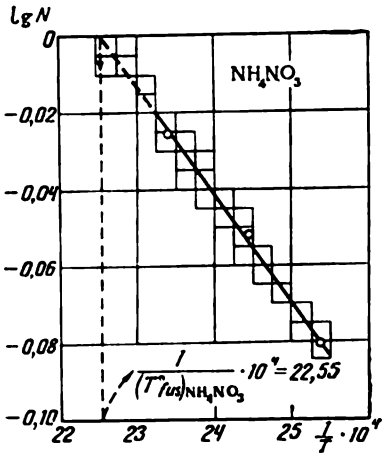


Fig. 39

De la condition

$$\frac{\partial \lg N}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H}{4{,}576}$$

on tire:

$$\frac{4 \cdot 0{,}02}{2{,}8 \cdot 1 \cdot 10^{-4}} = \frac{(\Delta H_{fus})_{NH_4NO_3}}{4{,}576}$$

d'où

$$(\Delta H_{fus})_{NH_4NO_3} = 1\,310$$

ce qui est de ~10 % moins que la valeur imposée dans l'énoncé.

3. La température de cristallisation du mélange eutectique de naphtalène et de benzène est égale à —3,6 °C.

En considérant ce système dans tous les intervalles de concentration comme une solution idéale, trouver $(\Delta H_{fus})_{C_{10}H_8}$ si $(T_{fus})_{C_6H_6} = 278{,}6$; $(\Delta H_{fus})_{C_6H_6} = 2\,350$ et $(t_{fus})_{C_{10}H_8} = 80$.

Comparer le résultat avec la valeur de $(\Delta H_{fus})_{C_{10}H_8} = 4\,560$.

Solution. D'après l'équation (VII.1) pour la courbe de cristallisation du benzène

$$\lg (N_{C_6H_6})_{eut} = \frac{2\,350\,(269{,}6 - 278{,}6)}{4{,}576 \cdot 278{,}6 \cdot 269{,}6} = 0{,}06155 = \bar{1}{,}9385$$

d'où

$$(N_{C_6H_6})_{eut} = 0{,}868 \quad \text{et} \quad (N_{C_{10}H_8})_{eut} = 0{,}132$$

Pour la courbe de cristallisation du naphtalène

$$\lg 0{,}132 = \frac{(\Delta H_{fus})_{C_{10}H_8}\,(269{,}6 - 353{,}2)}{4{,}576 \cdot 353{,}2 \cdot 269{,}6}$$

ou

$$\bar{1}{,}1206 = \frac{(\Delta H_{fus})\,(-83{,}6)}{4{,}576 \cdot 353{,}2 \cdot 269{,}6}$$

d'où

$$(\Delta H_{fus})_{C_{10}H_8} = \frac{4{,}576 \cdot 353{,}2 \cdot 269{,}6\,(-0{,}8794)}{(-83{,}6)} = 4\,580$$

ce qui diffère de 0,44 % par rapport à la valeur expérimentale.

4. 1. Construire le diagramme de fusibilité pour le système p-xylène+m-xylène à $(T_{fus})_{n\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} = 286{,}5$; $(\Delta H_{fus})_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} = 4\,045$; $(T_{fus})_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} = 225{,}4$ et $(\Delta H_{fus})_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} = 2\,765$.

2. Déterminer les coordonnées du point eutectique.

3. Trouver la dépense de chaleur pour la fusion de 1 kg de mélange eutectique. Considérer le mélange de xylènes comme une solution idéale.

Comparer les résultats avec les valeurs expérimentales: $t_{eut} = -53{,}1$; $(N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2})_{eut} = 0{,}133$. La relation entre la température du début de cristallisation et la composition se traduit par

$N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} \cdot 100$ . .	80,12	65,18	50,09	40,75	29,82	25,04
t	4,2	−3,1	−12,0	−20,2	−30,0	−35,0
$N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} \cdot 100$.	20,03	17,00	15,20	12,50	11,24	8,06
t	−41,7	−46,0	−49,0	−53,1	−52,0	−51,0

Solution. 1. Déduire les équations correspondant aux courbes de cristallisation des deux constituants. Conformément à l'équation (VII.1)

$$\lg N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} = \frac{4\,045}{4{,}576}\left(\frac{1}{286{,}5} - \frac{1}{T_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}}\right)$$

ou

$$\lg N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} = 3{,}088 - \frac{884{,}2}{T_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}}$$

et

$$\lg N_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} = \frac{2\,765}{4{,}576}\left(\frac{1}{225{,}4} - \frac{1}{T_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}}\right)$$

ou

$$\lg N_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} = 2{,}683 - \frac{604{,}4}{T_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}}$$

Choisissant les diverses valeurs de T et les substituant dans les équations déduites, on détermine la composition des solutions saturées en p-xylène et en m-xylène respectivement:

T	280	270	260	250
$\lg N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}$ . . .	−0,070	−0,187	−0,313	−0,449
$N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} \cdot 100$ . . .	85,1	65,0	48,6	35,6
t	6,8	−3,2	−13,2	−23,2

T	240	230	220	218
$\lg N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}$ . . .	−0,596	−0,756	−0,931	−0,968
$N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}\cdot 100$ . . .	25,4	17,5	11,7	10,8
t	−33,2	−43,2	−53,2	−55,2

T	224	222	220
$\lg N_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}$ . . .	−0,015	−0,040	−0,064
$N_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}\cdot 100$ . .	96,6	91,2	86,3
t	−49,2	−51,2	−53,2

2. D'après les données obtenues, on construit le diagramme de fusibilité (fig. 40) sur lequel on porte aussi les valeurs expérimentales figurant dans l'énoncé de l'exemple.

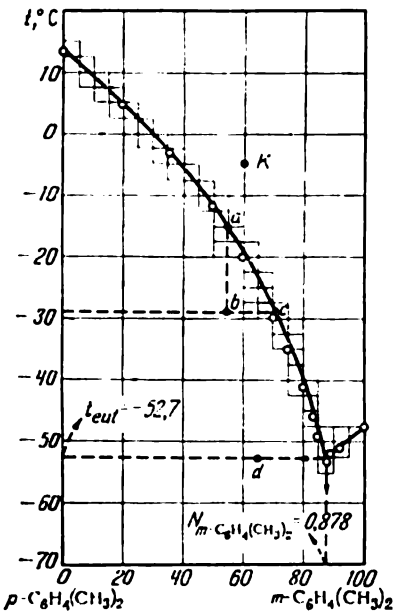


Fig. 40

Le point d'intersection des courbes de cristallisation des constituants est le point eutectique; ses coordonnées sont:

$$t_{eut} = -52{,}7 \quad \text{et}$$

$$(N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2})_{eut} \approx 0{,}122$$

ce qui concorde bien avec les données expérimentales. Ainsi, la supposition sur le caractère idéal de la solution est confirmée par les résultats du calcul, ce qu'il fallait s'y attendre, car les constituants de la solution, étant des isomères, ont des propriétés analogues.

3. Assimilant le mélange eutectique à la solution idéale, on trouve que pour la fusion de 1 mole de cette solution, il faudra dépenser:

$$\Delta H = 0{,}122 \cdot 4\,045 + 0{,}878 \cdot 2\,765 \approx$$
$$\approx 2\,921 \text{ cal}$$

ou

$$2\,921 \cdot \frac{1\,000}{106{,}17} = 27\,512 \text{ cal/g} \approx 27{,}5 \text{ kcal/kg}$$

5. A l'aide du diagramme construit au cours de la résolution de l'exemple 4:

1. Calculer la saturation relative de la solution où $N_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} = 0{,}6$ à $t = -5$.

2. Déterminer la température jusqu'à laquelle il faut refroidir 1 kg de solution saturée à $t = -15$ pour que la moitié de tout le p-xylène soit en phase cristalline. Avec la solution de quelle compo-

sition le *p*-xylène tombé en efflorescence se trouvera-t-il en équilibre? A quelle température la cristallisation totale aura-t-elle lieu?

3. Il y a un mélange de deux corps, dont le diagramme de fusibilité se rapporte au type de diagrammes représentés fig. 40 (mélange non isomorphe). Pour déterminer la composition du mélange (ou de la masse moléculaire du soluté), on mesure la température de fusion T° du constituant pur et ensuite la température de fusion T du mélange [cf. l'équation (VII.2)].

Quelle température faut-il mettre en jeu pour le calcul — la température d'apparition de la première goutte ou bien la température de disparition du dernier cristal?

4. En déterminant la température de cristallisation du solvant pur et de la solution (la masse moléculaire du soluté étant déterminée par la méthode cryoscopique), on refroidit le liquide et ensuite on provoque la cristallisation.

Est-ce que ceci exercera son influence sur l'exactitude des résultats?

5. De quelle manière pourrait-on trouver la composition de la solution si l'on savait que la cristallisation commence à $t = -50$?

6. Quelle grandeur est plus importante — ΔH_{fus} du *p*-xylène ou ΔH_{fus} du *m*-xylène?

Comparer les résultats avec les valeurs expérimentales.

7. Dresser le bilan pondéral pour le point *d* (66 % de *m*-xylène) dans le cas où l'on refroidit 300 g de mélange.

Solution. 1. La composition du système est déterminée par le point *K*. A $t = -5$, la concentration de la solution saturée est égale à $\sim$ 61,5 % de *p*-xylène, c'est-à-dire que la saturation relative de la solution constitue:

$$\frac{40,0}{61,5} \cdot 100 \approx 65\,\%$$

2. Cette question est résolue à l'aide de la règle du levier. Sur la figure 40 on trace l'isotherme $t = -15$ jusqu'à l'intersection avec la courbe de cristallisation du *p*-xylène. On obtient la concentration en solution saturée de *p*-xylène atteignant $\sim$45 % molaires de *p*-xylène (point *a*). Puisque la masse moléculaire des deux constituants est égale, il y aura 450 g de *p*-xylène par 1 kg de solution. En vertu de la condition, il est à faire précipiter 450/2 = 225 *g*; ainsi la phase cristalline doit constituer 22,5 % de la masse totale, c'est-à-dire que la relation entre les phases cristalline et liquide doit être égale à

$$225 : 775 = 1 : 3,44$$

Dans ce cas on abaisse la perpendiculaire jusqu'à l'intersection avec la droite de connexion (isotherme) au point qui la divise en un rapport de 1 : 3,44 (point *b*); on obtient $t \approx -29$. Le *p*-xylène tombé

en efflorescence se trouvera en équilibre avec une solution contenant 71 % de *m*-xylène (point *c*). La cristallisation complète se fait à $t = -52{,}7$.

3. Il faut engager dans le calcul la température de disparition du dernier cristal, car la température d'apparition de la première goutte n'est pas fonction de la composition. En effet, la température de fusion du dernier cristal en chauffant le mélange solide coïncidera avec la température de cristallisation du premier cristal au cours du refroidissement du mélange liquide, ce qui sera précisément la grandeur T dans l'équation (VII.2).

4. En déterminant la température de cristallisation du solvant pur ($T°$), on ne signale pas l'influence du degré de surfusion sur l'exactitude des résultats. Lors de la mesure de la température de cristallisation du solvant à partir de la solution (T) la surfusion aboutit au fait suivant. Quand on provoque la cristallisation par agitation, la solution change la concentration, ce qui conduit à ce que la température de cristallisation sera inférieure à celle qui répond à la concentration initiale. Donc, pour obtenir la valeur sûre de T, c'est la surfusion minimale qui est nécessaire ; chaque fois, en effectuant les essais réitérés, on cherche dans la mesure du possible à obtenir une même surfusion.

5. Pour définir la composition de la solution, on peut ajouter une quantité infime de *m*-xylène ; si la température d'apparition du premier cristal (disparition du dernier cristal lors de chauffage) s'abaisse, le point se trouvera sur la courbe de cristallisation du *p*-xylène ; si la température à laquelle le système homogène est transformé en système hétérogène s'avère supérieure à l'initiale, le point se portera sur la courbe de cristallisation du *m*-xylène.

Il est aussi possible de se servir de la règle du levier. Si, par exemple, on refroidit la solution jusqu'à $t = -52$ ou bien, ce qui est encore plus sûr (afin de prévenir la surfusion), si l'on chauffe le mélange solide jusqu'à $t = -52$, dans le premier cas il y aura ~ 2 % de corps en phase solide et dans le deuxième, plus de 50 %.

6. Conformément à l'équation (VII.2) pour les faibles concentrations, la baisse de la température de cristallisation est proportionnelle à la concentration. Jusqu'à $N_i = 0{,}1$, on pourra considérer les secteurs des courbes de cristallisation comme rectilignes (fig. 40) ; il résulte de leurs positions que les constantes de proportionnalité pour *p*-xylène et *m*-xylène sont respectivement égales à ~ 42 et ~ 38.

Le rapport de ces constantes [cf. l'équation (VII.3) par exemple] est :

$$\frac{(T°)^2_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}\,(\Delta H_{fus})_{m\text{-}C_6H_3(CH_3)_2}}{(T°)^2_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}\,(\Delta H_{fus})_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}} \quad \text{ou} \quad \frac{42}{38} = \frac{286{,}3^2\cdot(\Delta H_{fus})_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}}{225{,}3^2\cdot(\Delta H_{fus})_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}}$$

d'où

$$\frac{(\Delta H_{fus})_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}}{(\Delta H_{fus})_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}} = \frac{286{,}3^2 \cdot 38}{225{,}3^2 \cdot 42} \approx 1{,}461$$

c'est-à-dire que

$$(\Delta H_{fus})_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} > (\Delta H_{fus})_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}$$

D'après les données expérimentales

$$\frac{(\Delta H_{fus})_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}}{(\Delta H_{fus})_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}} = \frac{4\,045}{2\,765} = 1{,}46$$

7. Le point *a* correspond à 198 g de *m*-xylène et à 102 g de *p*-xylène. Il convient alors de distinguer trois cas.

a. Au moment où le point *d* est atteint, conformément à la règle du levier il y aura en équilibre $300 \cdot 0{,}25 = 75$ g de cristaux de *p*-xylène et $300 - 75 = 225$ g de fusion eutectique renfermant $0{,}878 \cdot 225 = 198$ g de *m*-xylène et $225 - 198 = 27$ g de *p*-xylène.

b. Durant la cristallisation de la fusion eutectique coexistent trois phases : cristaux en précipitation des constituants et liquide se solidifiant. La relation entre eux est déterminée par le degré de cristallisation, qui à son tour dépend de la quantité de chaleur dégagée. Supposons que l'évacuation de chaleur (à t_{eut}) a cessé après le dégagement de 6 200 cal. Vu que la solidification de toute la fusion fait se dégager $27{,}5 \cdot 225 = 61\,875$ cal de chaleur (27,5 est la chaleur spécifique de cristallisation de la fusion eutectique, cf. point 3), la valeur réduite correspondra à la solidification de $\sim 0{,}1$ de la partie de cette fusion, c'est-à-dire que $0{,}1 \cdot 225 \approx 23$ g. Par conséquent, à ce moment il y aura dans le système $0{,}9 \cdot 225 = 202$ g de liquide (constitué par $202 \cdot 0{,}878 = 178$ g de *m*-xylène et $202 - 178 = 24$ g de *p*-xylène), $75 + 0{,}1 \cdot 27 = 78$ g de *p*-xylène cristallisé et $0{,}1 \cdot 198 = 20$ g de *m*-xylène cristallisé.

c. Au moment où cesse le dégagement isotherme de chaleur, le système redevient biphasé. Il sera constitué par 198 g de *m*-xylène cristallisé et 102 g de *p*-xylène cristallisé.

6. En se basant sur les températures données ci-après, ainsi que les chaleurs de fusion des xylènes, trouver les coordonnées du point eutectique triple :

Corps	*o*-xylène	*m*-xylène	*p*-xylène
T°_{fus}	247,9	225,4	286,5
ΔH_{fus}	3 330	2 765	4 045

Comparer les résultats avec les données expérimentales

$$t_{eut} = -64\,; \quad (N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2})_{eut} = 0{,}095 \; (N_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2})_{eut} = 0{,}624$$

Solution. En mettant en jeu l'équation (VII.1) et les données imposées, déduire l'équation pour les points eutectiques des trois

mélanges binaires:

$$(\lg N_{o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2})_{eut} = 2{,}936 - \frac{3\,330}{4{,}576T}$$

$$(\lg N_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2})_{eut} = 2{,}683 - \frac{2\,765}{4{,}567T}$$

et

$$(\lg N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2})_{eut} = 3{,}088 - \frac{4\,045}{4{,}576T}$$

où T est la température de cristallisation à partir des solutions saturées en constituant correspondant.

La grandeur T_{eut} est définie de la manière suivante: admettons les valeurs de $T < (T_{fus})_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2}$ et en les substituant dans les équations déduites, calculons les fractions molaires de tous les constituants. Ayant obtenu aux diverses T les valeurs de $\sum N_i$, on calcule par interpolation la température à laquelle $\sum N_i = 1$, qui sera la valeur cherchée. Ainsi, on trouve:

$$t_{eut} = -63{,}8 \quad \text{et} \quad (N_{o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2})_{eut} = 0{,}292$$

$$(N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2})_{eut} = 0{,}632 \quad \text{et} \quad (N_{m\text{-}C_6H_4(CH_3)_2})_{eut} = 0{,}074$$

ce qui concorde bien avec les données expérimentales.

7. La chaleur de dissolution du phénol dans le benzène et la pyridine est égale à 2 530 et —630 cal/mole respectivement. De quoi témoignent ces résultats, si la chaleur de fusion du phénol est 2 730 cal/mole?

Solution. Il résulte de ces données que le phénol dissocie dans le benzène et entre en interaction chimique avec la pyridine.

8. Expliquer:

1) la difficulté de la définition exacte de la température de fusion des métaux;

2) le fait que la glycérine et l'acide acétique, pour lesquels t_{fus} est égale à 19 et 16,7 °C respectivement, sont en état liquide (la surfusion étant exclue) quand ils sont stockés dans un local où la température est inférieure aux mentionnées.

Solution. 1. Comme il en résulte de l'équation (VII.3), la constante cryoscopique pour les métaux est considérable; par exemple, $k_{Pb} = 130$. C'est pourquoi même des traces d'impuretés réduisent sensiblement la température de cristallisation. C'est sur ce phénomène qu'est basé le principe d'obtention des alliages très fusibles et du choix de la charge pour le processus de haut fourneau.

2. Etant donné que l'acide acétique et la glycérine, étant des corps hygroscopiques, contiennent toujours une quantité infime d'eau, leur température de fusion est inférieure à la théorique [cf. l'équation (VII.2)].

9. La baisse de température pour la solution renfermant 2,2048 g d'iodure d'aluminium et 30,98 g de bromure d'aluminium, est égale à 4,37°K.

Déterminer la concentration de la solution de tétrabromure de carbone dans le bromure d'aluminium, si pour elle $T - T^\circ = 5{,}07$.

Comparer le résultat avec les valeurs expérimentales ($g_2 = 1{,}976$ g et $g_1 = 29{,}56$ g).

Solution. Le calcul est fait d'après l'équation (VII.2) qui, conformément à l'équation (VII.4), prendra la forme:

$$\Delta T = k \frac{g_2/M_2}{g_1/1\,000}$$

Pour la solution d'iodure d'aluminium dans le bromure d'aluminium

$$4{,}37 = k \cdot \frac{2{,}2048/407{,}7}{30{,}98/1\,000}$$

d'où

$$k = 25{,}0$$

En vertu de la valeur de k trouvée pour les solutions de tétrabromure de carbone dans le bromure d'aluminium

$$5{,}07 = 25{,}0 \cdot \frac{g_2/331{,}67}{g_1/1\,000}$$

d'où

$$\frac{g_2}{g_1} = 0{,}06726$$

ce qui diffère de 0,6 % par rapport à la valeur expérimentale

$$\frac{1{,}976}{29{,}56} = 0{,}06685$$

10. Peut-on admettre que la solution de carbamide dans l'eau jusqu'à $t_{eut} = -11{,}5$ ($N_{CO(NH_2)_2} = 0{,}125$) se comporte comme une solution diluée infiniment dans le cas où les températures de cristallisation des solutions sont égales à

$N_{CO(NH_2)_2} \cdot 100$ . .	0,9	1,8	2,9	3,9	5,0	6,2	7,3	8,7	10,0
t	−0,7	−1,7	−2,9	−3,8	−4,9	−6,0	−7,1	−8,3	−9,9

Solution. Etant donné que dans ce cas (dans les limites des erreurs d'expérience) la baisse de température est proportionnelle à la concentration ($k \approx 96$), on peut supposer que la solution de carbamide dans l'eau dans l'intervalle des concentrations indiqué possède les propriétés de la solution diluée infiniment. Vérifions cette supposition en faisant à cet effet le calcul correctif de k pour la concentration exprimée en moles par 1 000 g de solvant.

Pour $N_{CO(NH_2)_2} = 0{,}125$, on aura :

$$0{,}125 = \frac{g_{CO(NH_2)_2}/60{,}1}{g_{H_2O}/18{,}0 + g_{CO(NH_2)_2}/60{,}1}$$

Pour $g_{H_2O} = 1\,000$ g

$$g_{CO(NH_2)_2} = 477 \text{ g}$$

Par conséquent, en vertu de (VII.2) et (VII.4),

$$96 \cdot 0{,}125 = k \cdot \frac{477/60{,}5}{1\,000/1\,000}$$

d'où

$$k = 1{,}51$$

ce qui diffère de 0,34 °K par rapport à la valeur de

$$k = \frac{1{,}987 \cdot 273{,}2^2 \cdot 18}{1\,000 \cdot 1\,440} = 1{,}85$$

trouvée d'après l'équation (VII.3).

Problèmes

1. Déduire l'équation pour le calcul de la solubilité du corps dans le bromure d'aluminium, admettant que la solution est idéale. Calculer la concentration de la solution saturée à $t = 80$ pour $(t_{fus})_{AlBr_3} = 98$ et $(\Delta H_{fus})_{AlBr_3} = 2\,700$.

Comparer les résultats avec les valeurs expérimentales des compositions des solutions saturées de divers composés organiques dans $AlBr_3$ à $t = 80$:

Corps	$C_6H_5NO_2$	o-$C_6H_4NO_2Br$	m-$C_6H_4NO_2Br$	p-$C_6H_4NO_2Br$
$N_{AlBr_3} \cdot 100$	80,1	82,6	80,9	82,9

Corps	o-$C_6H_4CH_3NO_2$	m-$C_6H_4CH_3NO_2$	p-$C_6H_4CH_3NO_2$
$N_{AlBr_3} \cdot 100$	81,7	84,8	82,9

Corps	o-$C_6H_4NO_2Cl$	m-$C_6H_4NO_2Cl$	p-$C_6H_4NO_2Cl$
$N_{AlBr_3} \cdot 100$	78,2	79,7	83,1

Corps	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	p-$C_6H_4(CH_3)_2$
$N_{AlBr_3} \cdot 100$	75,8	78,5	78,3

Quelles conclusions peut-on tirer des résultats trouvés?

2. La température de fusion du o-dinitrobenzène et du m-dinitrobenzène est égale à 116,5 et 89,9 °C respectivement. Les coordonnées du point eutectique sont : $t = 64$ et $N_{m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2} = 0{,}65$.

Déterminer la chaleur de fusion des deux constituants et comparer avec les valeurs expérimentales de $(\Delta H_{fus})_{o\text{-}C_6H_4(NO_2)_2} = 5\,424 \pm 160$ et $(\Delta H_{fus})_{m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2} = 4\,155 \pm 160$.

3. En étudiant le diagramme de fusibilité du système pyrophosphate de sodium-chlorure de sodium, on a obtenu les températures de cristallisation du chlorure de sodium présentées ci-après:

$N_{NaCl} \cdot 100$	95	90
t	784	767

Déterminer $(T_{fus})_{NaCl}$ et $(\Delta H_{fus})_{NaCl}$ et comparer avec les valeurs expérimentales égales à 1 073 °K et 7 220 cal/mole respectivement.

4. La solubilité de l'anhydride sulfureux à 100 % dans l'huile solaire à $t = 10$ est de 40,6 g/dm³ et à $t = 30$, de 23,4 g/dm³.

Déterminer la chaleur molaire de dissolution.

5. La solubilité de l'oxyde de carbone dans les liqueurs de Schweitzer lors du chauffage de $t_1 = 0$ à $t_2 = 70$ a diminué de 69,53 fois dans une des solutions.

Déterminer la baisse relative de la solubilité lors du chauffage de $t_1 = 0$ jusqu'à $t_2 = 30$ et comparer avec la valeur expérimentale égale à 10,9 environ.

6. La dissolubilité mutuelle de la chloracétophénone et de l'acétophénone est exprimée par:

Teneur en chloracétophénone, % massiques	100	90	80,9	70	60	50
t	53,5	48,0	42,6	35,6	29	20,5

Teneur en chloracétophénone, % massiques	41,5	30	20	10	0,0
t	13,1	5,9	11	15,9	20,5

En vertu de ces données, construire le diagramme de solubilité et à l'aide de celui-ci:

1. Déterminer la composition du mélange eutectique et la température de cristallisation de l'eutectique.

2. Qu'arrivera-t-il au cristal de la chloracétophénone, si on le jette à $t = 15$ dans une solution contenant 75 % d'acétophénone?

3. Trouver la composition et le nombre de phases lorsque 1 kg de fusion contenant 20 % d'acétophénone est refroidi jusqu'à $t = 35$ (la surfusion étant exclue).

4. Quelle quantité d'acétophénone faut-il ajouter à 1 kg de chloracétophénone pour que la température de fusion de cette dernière baisse jusqu'à 40 C°?

5. A quelle température le mélange constitué de 20 %; 67 % (mélange eutectique) et 90 % d'acétophénone commencera-t-il à fondre?

6. Qu'arrivera-t-il aux mélanges cités au point 5, si on les chauffe jusqu'à 10 °C?

7. A quelle température la fusion des mélanges aux compositions citées au point 5 cessera-t-elle?

8. Quelle quantité d'acétophénone faut-il ajouter à 1 kg de chloracétophénone pour qu'à $t = 30$: a) il y ait dans le système 50 % de phase liquide; b) le système soit complètement fondu?

9. Quelle quantité d'acétophénone faut-il ajouter à 1 kg de mélange contenant 80 % de chloracétophénone pour qu'il fonde complètement à $t \approx 4$?

10. Quelle quantité d'acétophénone peut-on dissoudre dans 100 kg de solution saturée en acétophénone à $t = 10$ lorsqu'on chauffe cette dernière jusqu'à $t = 15$?

11. Estimer $(\Delta H_{fus})_1$ de l'acétophénone et $(\Delta H_{fus})_2$ de la chloracétophénone.

7. En recourant à l'équation (VII.1), comparer la solubilité relative de deux corps selon la relation entre leurs températures de fusion et les chaleurs de fusion.

8. On présente ci-après certaines données obtenues par étude de la cristallisation dans le système phénol-sulfure de carbone:

$1/T \cdot 10^4$ . . .	35,33	35,85	36,08	36,81	37,54	38,50
$-\lg N_{C_6H_5OH}$	0,44129	0,5986	0,68613	0,88941	1,06148	1,37059

Peut-on considérer ce système comme parfait, si $(T_{fus})_{C_6H_5OH} = 313{,}1$ et $(\Delta H_{fus})_{C_6H_5OH} = 2\,730$? Faire le calcul de façon graphique.

9. Démontrer que si l'on prend en considération la dépendance de la chaleur de fusion par rapport à la température et que l'on admette que

$$\frac{\partial \Delta H_{fus}}{\partial T} = C^l - C^c = \Delta C = \text{const}$$

où C^l et C^c sont pris au voisinage du point de fusion, l'équation (VII.1) prendra alors la forme:

$$\lg N = \frac{(\Delta H_{fus})_{T^\circ}}{4{,}576}\left(\frac{1}{T^\circ} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta C}{4{,}576}\,\frac{T^\circ - T}{T} - \frac{\Delta C}{1{,}987}\lg\frac{T^\circ}{T}$$

A l'aide de l'équation établie, calculer la concentration de la solution saturée à $t = -35$ pour $\Delta C \approx 3{,}5$. Quant aux données nécessaires au calcul, se reporter à l'énoncé de l'exemple 4. Comparer le résultat avec la valeur expérimentale et avec le résultat trouvé d'après l'équation (VII.1).

10. En vertu des résultats obtenus lors de la résolution de l'exemple 9, calculer la chaleur de fusion du bromure d'aluminium et la comparer avec la valeur expérimentale de $\Delta H_{fus} = 2\,760$ à $(t_{fus})_{AlBr_3} = 97{,}5$.

11. Au cours de la dissolution de 2,6152 g d'éther d'éthylène-glycol dans 100 g d'eau, la température de cristallisation baisse de 0,5535 °C. Déterminer la masse moléculaire de l'éther pour $(\Delta H_{fus})_{H_2O} = 1\,440$.

12. La baisse de la température de cristallisation d'une solution à 0,6298 g d'anhydride sulfureux dans 9,7430 g de dioxane est égale à 1,93°K.

De quoi le résultat obtenu témoigne-t-il si la constante cryoscopique $k_{C_4H_8O_2} = 4{,}83$?

13. En déterminant la température de cristallisation des solutions aqueuses de sucre de canne, on a obtenu les résultats tels que

Teneur en sucre, % massiques . . .	0,998	2,081	4,302
ΔT	0,0576	0,1182	0,2462

Trouver l'erreur de ces données expérimentales en admettant que la solution de sucre de ces concentrations obéit aux lois des solutions diluées infiniment.

14. En étudiant la fusion du cyclohexanol, on a obtenu les données suivantes:

t	23,72	25,10	26,13	27,16	29,22
p	0,9869	27,03	48,23	70,40	96,58
V^l, cm³/g	1,0487	1,0572	1,0561	1,0573	1,0568
V^c, cm³/g	1,0335	1,0399	1,0394	1,0379	1,0360

1. Quelle serait la température de cristallisation de la solution de cyclohexanol, où $c = 0{,}01$, si l'expérience était menée sous une pression $p = 60$ et si on considérait la solution comme idéale?

2. L'exactitude des résultats augmentera-t-elle, si l'on opère l'expérience sous la pression atmosphérique?

15. Déduire l'expression pour le calcul de la relation entre la température de cristallisation et la concentration $(\partial T/\partial N)_{équil}$ pour la cristallisation du corps à partir de la solution idéale.

Pour quel solvant la courbe de cristallisation sera-t-elle plus raide, pour le toluène ou l'hexane, si $(t_{p.éb.n.})_{C_6H_5CH_3} = (t_{p.éb.n.})_{C_6H_{14}}$, $(\Delta H_{fus})_{C_6H_5CH_3} = 1\,560$ et $(\Delta H_{fus})_{C_6H_{14}} = 2\,950$. Considérer la solution comme idéale.

16. Démontrer que dans la solution idéale la solubilité du gaz diminue avec l'élévation de température, et ceci plus rapidement dans un bon solvant que dans un mauvais.

2. Influence de la pression

La relation entre la solubilité et la pression à une température donnée se traduit par

$$\ln \frac{N''}{N'} = \frac{V^\circ - V}{RT}(p'' - p') \qquad \text{(VII.5)}$$

Cette équation est rigoureuse seulement à condition que la solution soit idéale et que les volumes molaires du soluté pur V° et du soluté

en état du liquide surfondu pur V dans l'intervalle des pressions de p' à p'' soient constants.

La solubilité dans la solution idéale peut être aussi déterminée d'après la *loi de Raoult* (cf. *Chapitre VIII*, p. 201)

$$N = \frac{p}{p^\circ} \qquad \text{(VII.6)}$$

Pour les solutions des corps cristallisés, p est la pression de vapeur du solide se trouvant en équilibre avec la solution et p°, la pression de sa vapeur au-dessus du liquide surfondu pur. Pour la solution gazeuse p° est égale à la pression de vapeur saturante du gaz liquéfié. Si la solubilité est calculée à une température supérieure à la température critique du soluté, la grandeur p° peut être approximativement calculée par extrapolation d'après l'équation (V.3) ou bien suivant le diagramme correspondant à cette équation.

Si la pression est haute, il faut remplacer dans l'équation (VII.6) la pression par la fugacité en tenant compte du fait que pour obtenir des résultats plus exacts, la fugacité du constituant pur doit être prise sous une pression égale à la pression totale au-dessus de la solution.

La relation entre la solubilité du gaz peu soluble et sa pression est exprimée par la *loi de Henry* (cf. *Chapitre VIII*) à laquelle, sous basses pressions (gaz parfait), correspond l'équation

$$N_2^l = \frac{p_2}{K} \qquad \text{(VII.7)}$$

où K est la constante de Henry.

Dans la solution réelle, la concentration du constituant prédominant peut être calculée d'après l'équation (VII.6) et celle du corps présent en une quantité infime, d'après l'équation (VII.7).

La solubilité de chaque gaz du mélange est calculée à l'aide de l'équation (VII.7), c'est-à-dire que la solubilité du constituant du mélange est proportionnelle à sa pression partielle.

Si la pression est haute, il faut remplacer dans l'équation (VII.7) la pression par la fugacité, et en cas du mélange de gaz, se servir de la fugacité du constituant du mélange (cf. *Chapitre IV*, p. 99).

Pour le calcul de la solubilité du gaz peu soluble sous haute pression, on met en jeu l'équation de *Kritchevski-Kazarnovski*

$$\ln \frac{f_2^g}{N_2^l} = \ln K + \frac{\overline{V}_2^* (p - p_1^\circ)}{RT} \qquad \text{(VII.8)}$$

où f_2^g est la fugacité du gaz dissous sous une pression égale à la pression totale p; $\overline{V}_2^*$, le volume molaire partiel apparent du gaz dissous pour la dilution infinie (en admettant que ce volume est indépendant de la pression); p_1°, la pression de vapeur du solvant pur; K, la constante de Henry.

S'il est possible de négliger l'interaction des gaz dissous, le résultat sera d'autant plus exact que N_2^g est plus proche de l'unité; f_2^g est généralement calculée d'après la règle de fugacité (IV.19). Si l'on dissout le gaz pur et que la pression de vapeur du solvant soit basse, on pourra négliger la grandeur p_1° et considérer f_2^g comme la fugacité du gaz pur.

Exemples

1. Trouver la solubilité de la naphtalène dans le benzène à $t = 50$ et sous $p = 400$ pour le cas où le volume molaire de la naphtalène solide est de 112 et celui de la naphtalène surfondue liquide, de 128 cm³. Considérer la solution de naphtalène dans le benzène comme idéale et les volumes comme indépendants de la pression. Admettre la chaleur de fusion de la naphtalène égale à 4 560 cal/mole et $t_{fus} = 80$.

Solution. En vertu de (VII.5)

$$\lg \frac{N''_{C_{10}H_8}}{N'_{C_{10}H_8}} = \frac{112-128}{2{,}303\cdot 82{,}06\cdot 323{,}2}(400-1)$$

La grandeur $N'_{C_{10}H_8}$ est déterminée d'après l'équation (VII.1)

$$\lg N'_{C_{10}H_8} = \frac{4\,560\,(323{,}2-353{,}2)}{4{,}576\cdot 323{,}2\cdot 353{,}2} = -0{,}26194 = \bar{1}{,}7381$$

et

$$N'_{C_{10}H_8} = 0{,}547$$

De ce fait

$$\lg N''_{C_{10}H_8} = (-0{,}26194) + \frac{(-16)\cdot 399}{2{,}303\cdot 82{,}06\cdot 323{,}2} = -0{,}3665 = \bar{1}{,}6335$$

et

$$N''_{C_{10}H_8} = 0{,}430$$

Par conséquent, l'élévation de pression à partir de 1 jusqu'à 400 atm fait diminuer la solubilité de plus de 20 %.

2. La solubilité du méthane dans le xylène à $t = -20$ et sous $p = 50$ mm est égale à 0,05 du volume (ramené aux conditions normales) pour 1 volume de solvant.

Déterminer la solubilité (aux mêmes unités) à $t = -20$ et sous $p = 700$ mm et comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $N^g_{CH_4} = 0{,}68$.

Solution. En vertu de (VII.6)

$$\frac{(N^g_{CH_4})_{p'_{CH_4}}}{(N^g_{CH_4})_{p_{CH_4}}} = \frac{p'_{CH_4}}{p_{CH_4}}$$

Etant donné que dans le calcul intervient la relation des concentrations, on aura :

$$\frac{(N^g_{CH_4})_{p'_{CH_4}}}{0,05} = \frac{700}{50}$$

d'où

$$N^g_{CH_4} = 0,70$$

ce qui diffère de 2,9 % de la valeur expérimentale.

3. Démontrer que la solubilité du gaz dans la solution idéale, rapportée au volume de solution, sera à une pression donnée inversement proportionnelle au volume molaire de solvant.

Solution. Puisqu'il résulte de l'équation (VII.6) qu'à une pression donnée dans toutes les solutions idéales N^l_2 sera la même, la solubilité, rapportée à l'unité de volume de solution, sera d'autant plus grande que le volume molaire de solvant sera plus petit.

4. Trouver la solubilité de l'azote dans l'éthanol à $t = 25$ et sous $p = 1$ et comparer avec la valeur expérimentale égale à 0,1312 nm³/m³ d'alcool *). Pour le calcul se servir des valeurs suivantes de la pression de vapeur saturante d'azote :

$$p_{t=-157,6} = 20 \quad \text{et} \quad p_{t=-148,3} = 30$$

Admettre la densité de l'alcool égale à 0,789 g/cm³.

Solution. La valeur de $p_{t=25}$ est déterminée par extrapolation d'après l'équation (V.3a) :

$$\lg \frac{30}{20} \approx \frac{\Delta H_{vap}}{4,576} \left[\frac{(-148,3)-(-157,6)}{115,6 \cdot 124,9} \right]$$

d'où

$$\Delta H_{vap} = \frac{4,576 \cdot 115,6 \cdot 124,9 \cdot 0,17609}{9,3} = 1\,250$$

De ce fait,

$$\lg \frac{p_{t=25}}{30} \approx \frac{1\,250}{4,576} \left[\frac{298,2-124,9}{298,2 \cdot 124,9} \right]$$

d'où

$$\lg p_{t=25} = 1,477 + 1,271 = 2,748 \quad \text{et} \quad p_{t=25} = 560$$

Enfin, conformément à l'équation (VII.6),

$$N_{N_2} = \frac{1}{560} \approx 0,00179$$

au lieu de la valeur expérimentale de

$$N_{N_2} = \frac{0,1312/22,4}{0,1312/22,4 + 1\,000 \cdot 0,789/46,07} = \frac{0,00585}{0,00585 + 17,13} = 0,00034$$

*) nm³ est le volume normal exprimé en m³.

La cause d'une si grande divergence entre les valeurs calculée et expérimentale réside dans le caractère non idéal de la solution et dans l'approximation de l'extrapolation de la pression.

5. Déterminer la solubilité de l'éthane dans la solution idéale sous $p = 1$ et à $t = 35$, si pour décrire la relation entre la température et la pression de vapeur saturante d'éthane, il est possible de mettre en jeu l'équation

$$\lg p = 4{,}67281 - \frac{1030{,}628}{312{,}233 + t}$$

Comparer le résultat avec les données expérimentales suivantes:

Solvant	C_2H_5OH	$CH_3COOC_2H_5$	C_7H_{16}
$\frac{\text{Volume normal}}{\text{Volume du solvant}}$	1,8968	2,6902	3,8498

Les densités des solvants ci-avant peuvent être adoptées égales à 0,789; 0,899; 0,684 g/cm³ respectivement.

Solution. Déterminer p_{308} d'après l'équation $p = \varphi(t)$:

$$\lg p_{308} = 4{,}67281 - \frac{1030{,}628}{312{,}233 + 35} = 1{,}705 \text{ et } p_{308} = 50{,}7$$

Etant donné que les propriétés de l'éthane et des solvants cités sont proches, le calcul est fait d'après l'équation (VII.6):

$$N_{C_2H_6} = \frac{1}{50{,}7} \approx 0{,}0197$$

Suivant les données expérimentales citées la solubilité a les valeurs:

dans l'alcool

$$N_{C_2H_6} = \frac{1{,}8968/22{,}4}{1{,}8968/22{,}4 + 1\,000 \cdot 0{,}789/46{,}07} = 0{,}00491$$

dans l'acétate d'éthyle

$$N_{C_2H_6} = \frac{2{,}6902/22{,}4}{2{,}6902/22{,}4 + 1\,000 \cdot 0{,}899/88{,}14} = 0{,}0116$$

dans l'heptane

$$N_{C_2H_6} = \frac{3{,}8498/22{,}4}{3{,}8498/22{,}4 + 1\,000 \cdot 0{,}684/100{,}2} = 0{,}0245$$

Il s'ensuit des résultats du calcul que les solutions d'éthane dans l'heptane peuvent être considérées en première approximation comme idéales. Les divergences entre les valeurs expérimentales et calculées se trouvent au-delà des limites de l'exactitude de celles-ci du fait que l'extrapolation au-delà des limites de t_{cr} était minime, tandis que l'admission du caractère non idéal de la vapeur d'éthane sous $p = 50{,}7$ ne donnerait une amélioration considérable des résultats *).

*) Selon la figure 31, sous $p = 50.7$ ($\pi = 1{,}05$) et à $T = 308$ ($\tau = 1{,}01$) $\gamma \approx 0{,}65$, c'est-à-dire que la fugacité diffère de 35 % par rapport à la pression.

Une moindre solubilité dans le benzène et l'hexane indique l'écart positif par rapport à la loi de Raoult.

6. 100 nm³ de mélange de gaz constitué par 28 % de dioxyde de carbone, 0,2 % de sulfure d'hydrogène, 4 % d'oxyde de carbone, 50,8 % d'hydrogène et 17,0 % d'azote, arrivent dans un scrubber pour le lavage de dioxyde de carbone. L'eau arrivant dans ce scrubber est de $t = 15$; le lavage est fait sous $p = 20$.

Déterminer le débit théorique d'eau, la quantité et la composition du gaz épuré, si après le lavage il doit rester 0,6 % de dioxyde de carbone. La solubilité des constituants du mélange de gaz, exprimée en volume de gaz réduit à $t = 0$ et $p = 760$ mm, pour 1 volume d'eau à une température donnée dans le cas où la pression partielle d'un constituant donné constitue 760 mm, est égale à

Gaz	CO_2	H_2S	CO	H_2	N_2
Solubilité	1,019	2,913	0,02543	0,01883	0,01682

Solution. La quantité de dioxyde de carbone à extraire est déterminée d'après l'équation

$$\frac{28{,}0 - x}{100 - x} \cdot 100 = 0{,}6$$

d'où

$$x = 27{,}57 \text{ nm}^3$$

La pression partielle du dioxyde de carbone est :

$$0{,}28 \cdot 20 = 5{,}6 \text{ atm}$$

et sa solubilité est égale à

$$5{,}6 \cdot 1{,}019 = 5{,}706 \text{ nm}^3 \text{ pour } 1 \text{ m}^3 \text{ de } H_2O$$

La consommation d'eau constituera alors :

$$\frac{27{,}57}{5{,}706} = 4{,}83 \text{ m}^3$$

[En réalité, la consommation d'eau sera plus grande, car la saturation n'est pas atteinte (du fait d'une faible vitesse de dissolution, de l'imperfection du contre-courant dans le scrubber, etc.).]

On peut dissoudre dans 4,83 m³ d'eau :

	27,57 nm³ de CO_2
2,913·4,83·20·0,002 =	0,56 nm³ de H_2S
0,02543·4,83·20·0,040 =	0,10 nm³ de CO
0,01883·4,83·20·0,508 =	0,92 nm³ de H_2
0,01682·4,83·20·0,170 =	0,28 nm³ de N_2
	Au total : 29,43 nm³

Par conséquent, tout le sulfure d'hydrogène (0,20 nm³) sera dissous et le gaz, s'échappant du scrubber, aura la composition ci-après:

$$\begin{aligned} 28 - 27{,}57 &= 0{,}43 \text{ nm}^3 \text{ de } CO_2 \\ 4 - 0{,}10 &= 3{,}90 \text{ nm}^3 \text{ de } CO \\ 50{,}8 - 0{,}92 &= 49{,}88 \text{ nm}^3 \text{ de } H_2 \\ 17{,}0 - 0{,}28 &= 16{,}72 \text{ nm}^3 \text{ de } N_2 \\ \hline \text{Au total :} & \quad 70{,}93 \text{ nm}^3 \end{aligned}$$

ou 0,6 % de CO_2; 5,50 % de CO; 70,3 % de H_2 et 23,6 % de N_2.

7. Enumérer les procédés de dégazage du liquide.

Solution. Il s'ensuit de l'équation (VII.1) qu'il est possible de recourir au chauffage: la formation des solutions réelles pour la plupart des gaz est aussi accompagnée de dégagement de chaleur (du fait que la chaleur de condensation est relativement grande). L'équation (VII.7) montre qu'il est possible de faire le vide et (ou) de faire passer le gaz inerte (c'est sur ce dernier principe qu'est basé le dégagement de gaz sur les solides poreux mis dans la solution). La combinaison du chauffage et du vide, mise en jeu, par exemple, pour fondre le métal sous vide, est sans aucun doute plus efficace.

8. Quelle conclusion concernant la dépendance de la solubilité par rapport à la pression et à la composition du gaz peut-on tirer des données obtenues au cours de l'étude de la solubilité dans l'eau du dioxyde de carbone pur et du dioxyde de carbone des mélanges $CO_2 + H_2$ ($t = 0$; le volume de CO_2 est exprimé en nm³ par 1 m³ d'eau) (*Tableau 10*).

Tableau 10

CO_2, %	p, kgf/cm²					
	5	10	15	20	25	30
100	7,97	16,18	20,9	25,5	29,7	32,6
76,8	6,57	12,7	15,9	19,3	—	24,5
49,0	—	—	3,93	7,59	12,9	—
31,6	2,32	5,06	6,24	8,26	—	10,8

Solution. La relation entre la solubilité et la pression ne peut être décrite par l'équation (VII.7), car la solubilité s'accroît plus lentement que la pression. En outre, à la même pression la solubilité de CO_2 pur et de CO_2 des mélanges de diverse composition n'est pas identique, c'est-à-dire que la loi de Dalton n'est alors pas valable.

Par contre, si à la pression indiquée, on calcule la fugacité du dioxyde de carbone pur et du dioxyde de carbone des mélanges, en mettant en jeu l'équation (IV.3) et la règle de fugacité (IV.19) par exemple, les résultats obtenus (cf. fig. 41) permettent de conclure que jusqu'à $p = 30$ kgf/cm² les valeurs de la solubilité dans les limites des erreurs d'expérience viennent se situer sur la droite commune ; par conséquent pour les valeurs égales de $f^{\circ}_{CO_2}$ et f_{CO_2} les solubilités seront aussi égales. La coïncidence de la solubilité de CO_2 du mélange avec la solubilité de CO_2 pur à la même fugacité résulte du fait que la pression est basse et qu'il est possible de négliger le second terme du deuxième membre de l'équation (VII.8).

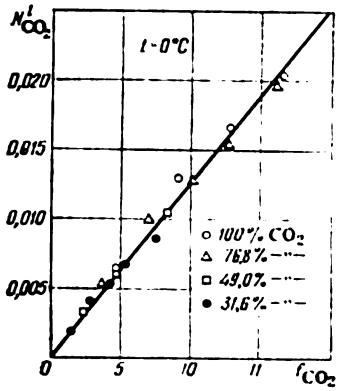


Fig. 41

9. La solubilité s de l'oxyde de carbone dans 1 g de CH_3OH est exprimée comme suit :

à $t = 90$

p	50	100	150	200	250	300
s, cm³	15,9	28,5	38,9	48,2	55,8	62,1

à $t = 140$

p	86	90	145	291
s, cm³	27,8	29,4	45,8	70,0

Déterminer la relation entre la solubilité de l'oxyde de carbone dans le méthanol et la pression, si à $t=90$ $p_{CH_3OH} \approx 2,5$ et à $t = 140$ $p_{CH_3OH} = 10,63$; pour $t = 140$, il faut prendre en considération la présence de méthanol en phase gazeuse.

La teneur en méthanol dans l'oxyde de carbone à $t = 140$ est exprimée par

p	86	90	145	291
N_{CH_3OH}	0,113	0,107	0,075	0,037

Pour le calcul de la fugacité de l'oxyde de carbone se servir du diagramme $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ (fig. 31, p. 152).

Solution. Ayant calculé la valeur de f^g_{CO} et en portant sur le diagramme en face de p les valeurs de $\lg [f^g_{CO}/N^l_{CO}]$ (pour $t = 90$) et de $\lg [(f^{\circ}_{CO})^g \cdot N^g_{CO}/N^l_{CO}]$ (pour $t = 140$), on trace les droites sui-

vant la position desquelles on trouve pour $t = 90$ $K = 2\,090$ et $\overline{V}^*_{CO} = 66{,}3$; pour $t = 140$ $K = 1\,670$ et $\overline{V}^*_{CO} = 85{,}6$ (fig. 42).

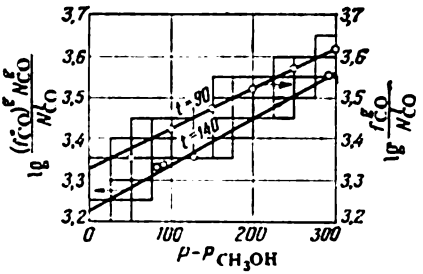


Fig. 42

L'équation (VII.8) prendra alors la forme

$$\text{pour } t = 90 \ldots \lg \frac{f^g_{CO}}{N^l_{CO}} = 3{,}320 + 0{,}000966p$$

$$\text{pour } t = 140 \ldots \frac{(f^\circ_{CO})^g \cdot N^g_{CO}}{N^l_{CO}} = 3{,}223 + 0{,}001096\,(p - 10{,}6)$$

Problèmes

1. La relation entre la concentration s d'une solution saturée de mannitol ($C_6H_{14}O_6$) et la pression à $t = 25$ se traduit par

p	1	500
s, g par 100 g de solution . . .	5,59	5,31

Trouver le changement de volume accompagnant la dissolution de 1 mole de mannitol dans la solution saturée à $t = 25$.

2. Estimer la solubilité de l'acétylène dans une solution idéale à $t = 0$ et sous $p = 1$, si la pression de vapeur d'acétylène liquide à $t = 0$ est égale à 26,3 atm.

Comparer le résultat avec les données suivantes : à $t = 0$ et sous $p = 760$ mm Hg dans 1 volume d'éthanol à 97 % sont dissous 8,5 volumes d'acétylène.

Adopter la densité de l'éthanol égale à 0,789 g/cm³. Considérer l'alcool comme étant de 100 %.

3. La pression de vapeur de benzène à $t = 40$ est de 182,5, celle du dichloréthane, de 155,0 mm Hg. Peut-on assimiler le mélange benzène + dichloréthane à la solution idéale, si l'étude de l'équilibre

liquide-vapeur dans le système benzène-dichloréthane a donné les résultats ci-après :

$N^l_{C_6H_6}$	0,13	0,56	0,745	0,93
$p_{C_6H_6}$, mm	21,9	101,0	135,0	167,2
$p_{C_2H_4Cl_2}$, mm	134,3	70,0	41,5	12,6

Faire le calcul en confrontant les valeurs de la fraction molaire d'un des constituants calculées à partir des pressions partielles du benzène et du dichloréthane.

4. Démontrer que dans le cas des solutions idéales, le gaz à une température critique plus haute (et à un point d'ébullition normal) est plus soluble que le gaz à une température critique plus basse.

5. Combien de grammes d'éthylène peut-on dissoudre dans 1 dm^3 de benzène à $t = 20$ lorsque la pression de vapeur d'éthylène liquide à $t_1 = 0$ est de $p_1 = 40,3$ et à $t_2 = -10$, de $p_2 = 32,0$; $\rho_{C_6H_6} = 0,878$ g/cm^3 ? Prendre la solution d'éthylène dans le benzène pour idéale.

6. Trouver la solubilité parfaite de l'azote sous $p = 1$ et à $t = 20$ dans le cas où $t_{p.éb.n.} = -195,8$ et $(\Delta H_{vap})_{p.éb.n.} = 1\,333$. Comparer le résultat avec le coefficient d'absorption *) de l'azote par l'heptane, qui sous $p = 1$ et à $t = 20$ est 0,254. Le volume molaire d'heptane doit être admis égal à 146,4 cm^3.

7. La solubilité de l'anhydride sulfureux dans l'acide sulfurique jusqu'à $p_{SO_2} = 1$ est décrite par l'équation (VII.7).

A $t = 20$ et sous $p_{SO_2} = 1$ la solubilité de l'anhydride sulfureux dans l'acide sulfurique contenant 0 à 85 % de H_2SO_4 peut être exprimée par

$$y = 10,60 - 0,1085 \cdot x$$

où y est la solubilité de SO_2 par 100 g de H_2SO_4, g ; x, la teneur en H_2SO_4 de l'acide sulfurique, %.

Estimer le volume de SO_2 dissous dans 1 volume d'acide à 65 % (densité 1,56) à $t = 20$ et comparer avec la valeur expérimentale égale à 20,80.

Combien de grammes d'anhydride sulfureux seront-ils dissous dans 1 kg de H_2SO_4 de concentration indiquée, si $p_{SO_2} = 200$ mm?

8. En se servant des données figurant dans l'énoncé de l'exemple 6 et des résultats trouvés lors de sa résolution, déterminer la quantité et la composition des gaz, qui restent dans l'eau de lavage, si lors de la régénération de la solution la pression baisse jusqu'à $p = 1$.

9. Traiter le mélange gazeux pour la synthèse de l'ammoniac, après le lavage avec l'eau, par une solution ammoniacale de formiate cuivreux (pour extraire l'oxyde de carbone du mélange), ensuite pratiquer la régénération de la solution.

*) Le coefficient d'absorption est égal au rapport du volume de gaz, ramené aux conditions normales, au volume de solvant à une température donnée.

Déterminer le débit approché de solution pour le lavage de 100 m³ de gaz, si l'absorption de CO évolue à $t = 0$ et sous $p = 120$, et la régénération de la solution, à $t = 75$ et sous $p = 1$ (dans ce dernier cas $p_{NH_3} + p_{H_2O} = 550$ mm).

Admettre que le gaz, arrivant pour l'absorption, a la composition suivante: 70,3 % d'hydrogène; 23,6 % d'azote; 5,5 % d'oxyde de carbone et 0,6 % de dioxyde de carbone (cf. le résultat de la résolution de l'exemple 6), tandis que le pouvoir absorbant d'une solution de composition donnée est exprimé par les valeurs présentées fig. 43.

10. En étudiant la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau sous pression à $t = 25$, on a établi l'équation empirique

$$V = 0{,}755p - 0{,}0042p^2$$

où V est la quantité, ramenée aux conditions normales (en cm³), de dioxyde de carbone absorbé par 1 cm³ d'eau.

Cette équation est valable pour l'intervalle des pressions de 10,95 à 62,9 atm.

Calculer la constante de Henry et la comparer avec la valeur trouvée à partir de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau sous pression atmosphérique. Se servir des valeurs de t_{cr} et p_{cr} de l'*Appendice VIII*.

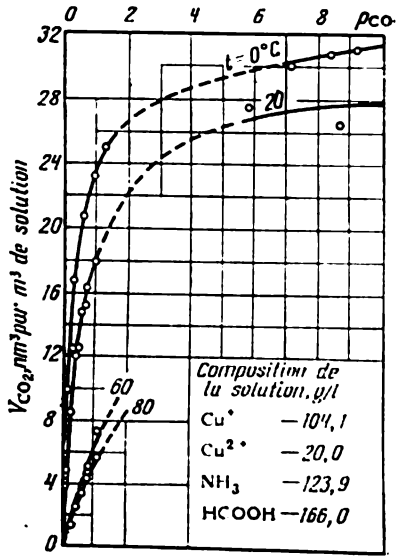


Fig. 43

11. Pour le calcul du volume molaire partiel apparent, on a établi l'équation approchée:

$$\overline{V}_2^* = \overline{V}_2 - \frac{2\overline{V}_2^2}{KV_1}\left[\left(\frac{\Delta U_2}{\overline{V}_2}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_1}{\overline{V}_1}\right)^{1/2}\right]^2$$

où $\Delta U_1/\overline{V}_1$ et $\Delta U_2/\overline{V}_2$ sont les pressions internes du solvant et du soluté; K, la constante de Henry.

Calculer à l'aide de cette équation la solubilité de l'hydrogène dans le benzène à $t = 25$ et sous $p = 300$ et comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $N_{H_2} = 0{,}0708$, si

$$\overline{V}_{H_2} = 36{,}3; \quad \left(\frac{\Delta U}{\overline{V}}\right)^{1/2}_{H_2} = 2{,}1; \quad \left(\frac{\Delta U}{\overline{V}}\right)^{1/2}_{C_6H_6} = 9{,}0 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$$

$$K = 4 \cdot 10^3 \quad \text{et} \quad V_{C_6H_6} = 88{,}9$$

3. Dissolubilité mutuelle des liquides

Pour le calcul approximatif de la dissolubilité mutuelle limitée de deux liquides, on recommande de mettre en jeu la *règle d'Alexéev* ou *règle de la droite médiane*: la ligne qui passe par le milieu des droites de connexion, reliant les compositions des solutions conjuguées, et par le point critique de dissolution (point d'Alexéev) est une droite (fig. 44). Cette règle est la plus valable pour les liquides

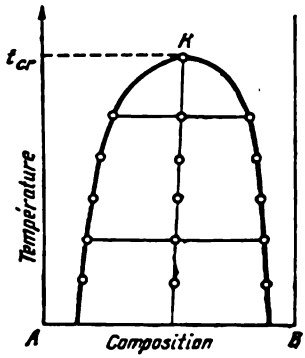


Fig. 44

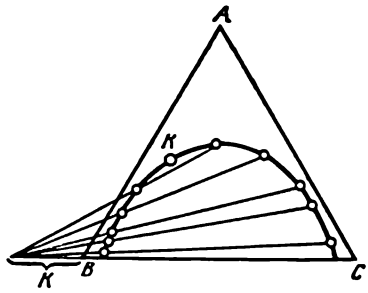


Fig. 45

dont la dissolubilité mutuelle s'accroît avec l'élévation de température; les résultats sont les plus satisfaisants dans le cas où la concentration est exprimée en pourcentage pondéral. On peut aussi se servir de la règle d'Alexéev pour estimer *a priori* la dissolubilité mutuelle des gaz sous surpressions.

La dissolubilité mutuelle limitée de trois liquides peut être, dans certains cas, déterminée *a priori* à l'aide de la *règle de Tarassenkov*: les prolongements des lignes de connexion reliant les compositions des solutions conjuguées se croisent en un point se trouvant sur le prolongement du côté du diagramme triangulaire sur lequel est portée la concentration des liquides solubles d'une manière limitée (fig. 45). A cette règle répond l'équation

$$\frac{a_2c_1-a_1c_2}{a_2-a_1}=k \quad \text{ou} \quad \frac{a_1}{a_2}=\frac{c_1-k}{c_2-k} \qquad \text{(VII.9)}$$

où a_1 et a_2 sont les concentrations du constituant cosoluble dans les deux phases; c_1 et c_2, les concentrations d'un des constituants partiellement miscibles; k, l'abscisse du point d'intersection des lignes de connexion prolongées.

Pour déterminer la relation entre deux phases liquides, on se sert de la règle du levier.

Au cas limite où deux liquides ne sont absolument pas miscibles, la distribution du corps entre eux est calculée d'après l'*équation de Nernst-Chilov* (*loi de distribution*)

$$\frac{(c'')^n}{c'} = K \qquad \text{(VII.10)}$$

où K est le coefficient de distribution.

S'il se forme des solutions idéales dans les deux phases (absence de dissociation ou d'association des corps), l'indice n est égal à l'unité. La loi de distribution peut être mise en jeu pour les calculs de l'extraction.

Exemples

1. La dissolubilité mutuelle du phénol et de l'eau est exprimée par

t	20	30	40	50	55	60	65
A	8,2	8,75	9,6	11,8	13,8	16,8	23,9
B	72,1	69,9	66,8	62,6	59,2	55,1	45,8

où A et B sont les pourcentages pondéraux du phénol dans les solutions saturées, riches en eau et phénol.

Construire le diagramme température-composition et en mettant en jeu la loi d'Alexéev, déterminer la composition au point critique de dissolution à $t_{cr} \approx 67$.

Solution. En portant sur le diagramme (fig. 46) les données figurant dans l'énoncé, on trace la droite médiane d'Alexéev (KL) et l'on trouve qu'à $t_{cr} = 67$, la concentration de la solution est égale à 35 % environ.

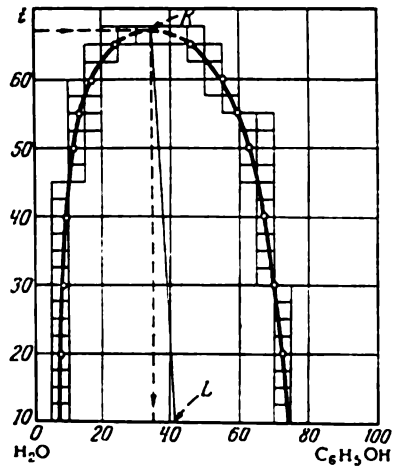


Fig. 46

2. Les données obtenues au cours de l'étude de la dissolubilité mutuelle dans le système alcool-benzène-eau à $t = 20$ figurent dans le *Tableau 11* (p. 194).

1) Construire le diagramme de solubilité et vérifier la règle de Tarassenkov.

2) Trouver les coordonnées du point critique de dissolution.

Solution. 1. Après avoir construit le diagramme d'après les données imposées dans l'énoncé (fig. 47), on trace les lignes de connexion jusqu'à l'intersection avec le prolongement du côté du triangle sur lequel est portée la teneur en benzène et eau.

Tableau 11

Numéro de l'expérience	Phase supérieure, %			Phase inférieure, %		
	Alcool	Benzène	Eau	Alcool	Benzène	Eau
1	1,61	97,14	1,25	28,07	0,10	71,83
2	8,55	88,63	2,82	48,09	6,91	45,00
3	12,77	83,92	3,81	51,54	15,84	32,62
4	19,14	75,48	5,38	46,80	31,64	21,56
5	22,34	72,49	5,17	45,49	35,49	18,99
6	25,85	67,94	6,31	41,79	44,71	13,50

Laisser de côté le point d'intersection de la première ligne de connexion, car à la suite d'une faible exactitude de la détermination

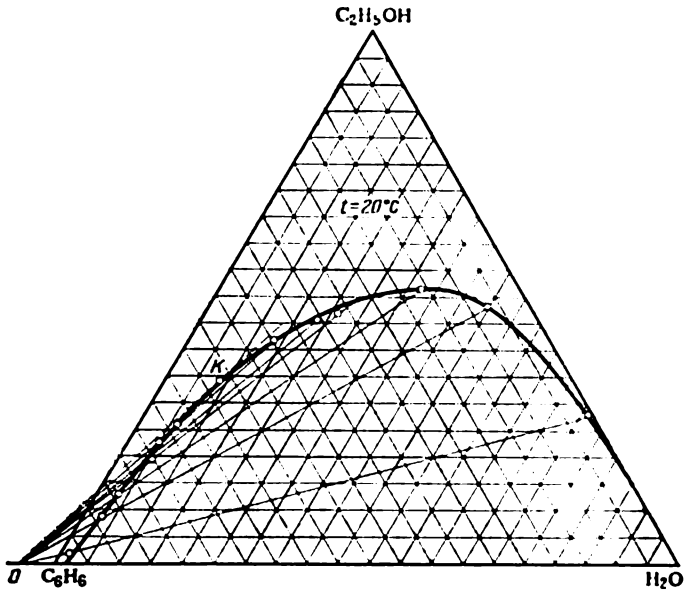


Fig. 47

des concentrations infimes en benzène, l'erreur dans l'expérience 1 est sensible; les autres lignes se croisent à peu près en un point (point *O*).

2. En traçant à partir du point *O* une tangente à la courbe limite, on définit les coordonnées du point critique de dissolution *K*: C_2H_5OH répond à 34 %; C_6H_6, à 57 %; H_2O, à 9 %.

3. Quelles conclusions peut-on tirer des résultats cités ci-dessous et concernant la distribution de l'ammoniac entre l'eau et le dichloréthane (*Tableau* 12)?

Tableau 12

Concentration de l'ammoniac, mole/dm³			Concentration de l'ammoniac, mole/dm³		
totale dans l'eau (c)	de NH_3 libre dans l'eau (c_1)	dans le dichloréthane (c_2)	totale dans l'eau (c)	de NH_3 libre dans l'eau (c_1)	dans le dichloréthane (c_2)
0,08103	0,0028	0,00144	4,933	0,2139	0,116
0,0916	0,0031	0,00164	9,278	0,5120	0,276
0,552	0,0195	0,0102	11,626	0,7497	0,411
2,231	0,0851	0,0458	12,449	0,8534	0,464

Solution. Le rapport c/c_2 varie dans les limites de 56,3 à 26,8, c'est-à-dire que l'écart vis-à-vis de la valeur arithmétique moyenne égale à 41,5 constitue $\pm 35,8$ %. Le rapport c_1/c_2 est pratiquement constant, car l'écart maximal vis-à-vis de la valeur moyenne égale à 1,87 vaut 3,7 %. Par conséquent, dans la distribution intervient non pas tout l'ammoniac, mais seul l'ammoniac libre.

La bonne coïncidence de la théorie avec l'expérience s'explique par le fait que les solutions de NH_3 sont diluées; ainsi, même pour $c = 12,449$ mole/dm³ la concentration de l'ammoniac libre $c_1 = 0,464$ mole/dm³.

4. Démontrer que l'équation (VII.10) déduite pour la solution idéale permet de conclure qu'après n extractions à partir de la solution initiale il restera la quantité de corps

$$x_n = a\left(\frac{KV_0}{KV_0+V_e}\right)^n$$

où a est la quantité initiale de corps extractible; V_0, le volume de la solution où se trouve le corps extractible; V_e, le volume d'agent d'extraction dépensé pour chaque opération; K, le coefficient de distribution du corps extractible.

Quelles conclusions faut-il tirer de cette équation?

Solution. Qu'il reste après la première extraction dans la solution initiale x_1 grammes de soluté; alors conformément à l'équation (VII.10)

$$\frac{x_1/V_0}{(a-x_1)/V_e} = K \quad \text{ou} \quad x_1 = a\frac{KV_0}{KV_0+V_e}$$

après la deuxième extraction

$$\frac{x_2/V_0}{(x_1-x_2)/V_e} = K \quad \text{ou} \quad x_2 = x_1\frac{KV_0}{KV_0+V_e} = a\left(\frac{KV_0}{KV_0+V_e}\right)^2$$

Il est évident que pour n extractions on obtiendra l'équation cherchée.

Il s'ensuit de l'équation déduite que pour atteindre l'extraction maximale, s'imposent : a) la différence la plus grande possible dans les solubilités ; b) le nombre d'opérations le plus grand possible (pour une quantité totale donnée d'agent d'extraction), l'efficacité des opérations suivantes va d'ailleurs diminuer rapidement ; c) le rapport V_e/V_0 le plus grand possible. Il est impossible d'atteindre une extraction complète, car pour tout n ($\neq \infty$) $x_n \neq 0$.

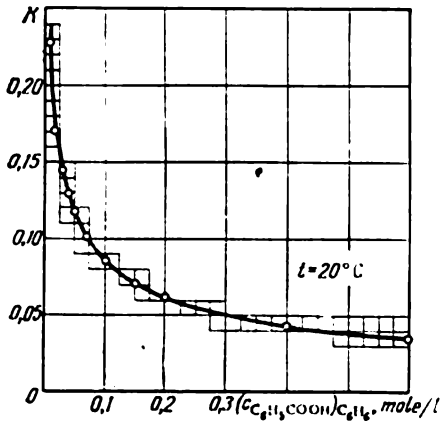


Fig. 48

5. La figure 48 illustre la dépendance du coefficient de distribution de l'acide benzoïque entre l'eau et le benzène par rapport à sa concentration dans le benzène à $t = 20$.

Apprécier la quantité d'acide benzoïque dans les solutions aqueuse et benzoïque, si 1 dm³ de solution aqueuse contenant 0,1 mole d'acide est mélangé avec 1 dm³ de benzène.

Solution. Le problème est résolu à l'aide de la méthode des approximations successives. Désignons par x' le nombre de moles d'acide benzoïque transformé en benzène ; alors

$$\frac{0,1-x'}{x'} = K$$

Admettant en première approximation $K = 0,1$, on aura :

$$x' = 0,091$$

La valeur de

$$K = 0,089$$

correspond à cette concentration présentée fig. 48 ; de ce fait, on passe à l'approximation suivante :

$$\frac{0,1-x''}{x''} = 0,089$$

d'où

$$x'' = 0,0918$$

D'après la figure 48, on admet définitivement

$$K = 0,092$$

alors

$$\frac{0{,}1 - x'''}{x'''} = 0{,}092 \quad \text{et} \quad x''' = 0{,}0917$$

Vu que cette valeur coïncide pratiquement avec la concentration pour laquelle on a choisi la valeur de K, la valeur obtenue sera considérée comme définitive. Il restera donc dans l'eau 0,0083 mole d'acide benzoïque et 0,0917 mole sera transformé en benzène.

6. En vertu des données présentées fig. 48, déduire l'équation (VII.10) et démontrer que l'acide benzoïque est associé dans le benzène. Admettre que l'acide benzoïque dans l'eau a une masse moléculaire normale.

Solution. Puisqu'en vertu de (VII.10)

$$n \lg c'' = \lg K + \lg c'$$

on calcule $\lg (c_{C_6H_5COOH})_{C_6H_6}$ et $\lg (c_{C_6H_5COOH})_{H_2O}$:

$\lg (c_{C_6H_5COOH})_{C_6H_6}$ . . .	−2,000	−1,699	−1,523	−1,398	−1,300	−1,155
$\lg (c_{C_6H_5COOH})_{H_2O}$ . . .	−2,642	−2,469	−2,365	−2,287	−2,232	−2,151

$\lg (c_{C_6H_5COOH})_{C_6H_6}$ . . .	−1,000	−0,824	−0,699	−0,398	−0,222
$\lg (c_{C_6H_5COOH})_{H_2O}$ . . .	−2,071	−1,973	−1,907	−1,761	−1,688

Ensuite on construit le diagramme en coordonnées $\lg (c_{C_6H_5COOH})_{H_2O} = \varphi \cdot \lg (c_{C_6H_5COOH})_{C_6H_6}$ (fig. 49).

Prolongeant la droite obtenue jusqu'à l'intersection avec l'axe des ordonnées, on trouve:

$$\lg K \approx 2{,}7 \quad \text{et} \quad K \approx 500$$

D'après l'angle d'inclinaison de la droite on détermine:

$$n = \operatorname{tg} \alpha = 1{,}82$$

L'équation (VII.10) prendra alors la forme:

$$\frac{(c_{C_6H_5COOH})_{H_2O}^{1,82}}{(c_{C_6H_5COOH})_{C_6H_6}} = 500$$

Il résulte des données obtenues ($n > 1$) que l'acide benzoïque est associé dans le benzène.

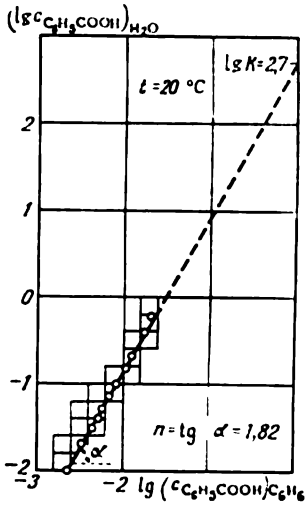


Fig. 49

Problèmes

1. En se servant des données figurant dans l'exemple 1 (cf. fig. 46):

1) estimer la solubilité limite du phénol dans l'eau et de l'eau dans le phénol à $t = 45$;

2) déterminer si la chaleur différentielle de dissolution de l'eau dans le phénol est plus ou moins grande que la chaleur différentielle de dissolution du phénol dans l'eau?

3) indiquer le chemin de la transformation homogène d'une solution à 5 % de phénol dans l'eau en solution à 80 % d'eau dans le phénol à condition que la température au début et à la fin du processus soit de 45 °C;

4) jusqu'à quelle température faut-il chauffer le mélange contenant 85 % d'eau pour qu'il soit homogène?

5) deux éprouvettes renferment à $t = 70$ une même quantité de mélanges de corps, la première contenant une solution à 45 % et la deuxième, une solution à 65 % (% de phénol). Dans laquelle de deux éprouvettes est-il plus aisé d'observer le dédoublement? Pour la résolution du problème se servir de la règle du levier;

6) il y a une solution qui se trouble en cas de son refroidissement jusqu'à $t = 60$. De quelle manière peut-on déterminer la composition de la solution?

7) un mélange homogène constitué par 20 g de phénol et 80 g d'eau est refroidi jusqu'à $t = 40$. Trouver la composition et la quantité des solutions conjuguées;

8) quelle quantité d'eau faut-il ajouter à 100 g de solution renfermant 80 % de phénol pour obtenir un trouble, si $t = 50$?

9) à $t = 30$ de l'eau est ajoutée dans un récipient contenant 50 g d'eau et 50 g de phénol, et ceci sans interrompre l'agitation. Quelle quantité d'eau faut-il verser pour que le mélange devienne transparent?

10) à $t = 35$ du phénol est ajouté au mélange de deux solutions dont le poids total est égal à 100 g et où la quantité de solution aqueuse est deux fois supérieure à celle de la solution de phénol. Quelle quantité de phénol faut-il ajouter pour que les quantités des deux solutions deviennent égales?

2. On présente ci-dessous les données concernant la dissolubilité mutuelle de l'eau et du *p*-nitrohydroquinone

t	95	105
Teneur en eau, % massiques		
dans la solution I	79,7	78
dans la solution II	31,3	35

Trouver la composition au point critique pour $t_{cr} = 120{,}2$. Faire le calcul par moyen analytique et comparer les résultats avec la valeur expérimentale (58 % d'eau).

3. En vertu des données concernant la dissolubilité mutuelle de l'aniline et de l'eau, on peut admettre que la ligne médiane est dans ce cas une verticale.

Déterminer la concentration d'une solution saturée d'aniline dans l'eau à $t = 140$, si la concentration de la solution conjuguée

est de ~82 % d'aniline (trouvée par extrapolation) et qu'au point critique de dissolution la concentration de l'aniline soit égale à ~ 48,5 %.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale (14,11,% d'aniline).

4. L'étude du système *m*-phénylènediamine-benzène à $t = 52,5$ a montré qu'il y a en équilibre des solutions à 23,5 % et à 85 % et à $t = 62$, des solutions à 29,5 % et à 79,5 % (% massiques de benzène).

1) Déduire l'équation de la droite médiane d'Alexéev.

2) Déterminer si le système sera homogène à $t = 75$ étant donné qu'à $t = 68,5$ la solubilité du *m*-phénylènediamine dans le benzène est de 30 %.

5. En se basant sur les résultats trouvés lors de la résolution de l'exemple 2:

1) déterminer en quel rapport doivent être mélangés le benzène et l'eau pour que l'addition d'alcool entraîne immédiatement la disparition de deux couches (les deux couches deviennent identiques); quelle quantité d'alcool faudrait-il alors ajouter si l'on avait 1 kg de mélange benzène + eau?

2) trouver la composition des solutions conjuguées et le rapport entre elles en ajoutant 40 g d'alcool à 30 g de benzène et à 30 g d'eau;

3) quelle quantité de mélange eau + benzène (dans une proportion de 9 : 1) faut-il ajouter à 1 kg d'alcool jusqu'à l'apparition du trouble? Quelle sera la composition de la première goutte de solution?

4) dans quel intervalle de concentrations le système sera-t-il homogène lorsqu'on introduit dans le benzène un mélange alcool + eau renfermant 70 % d'alcool?

6. En étudiant la variation de la dissolubilité mutuelle dans le système toluène-eau sous l'influence de l'alcool (à $t = 20$), on a établi que le mélange à 93,88 % massiques de toluène et à 1,45 % massiques d'eau se trouve en équilibre avec le mélange à 3,44 % massiques de toluène et 50 % massiques d'eau.

En se servant de l'équation (VII.9), déterminer la composition de la solution en équilibre avec la couche constituée par 75,24 % massiques de toluène et 3,3 % massiques d'eau si elle contient 13,12 % massiques d'eau.

Comparer les résultats avec les valeurs expérimentales (47,38 % d'alcool et 39,50 % de toluène).

7. Expliquer la possibilité d'élimination des oxydes de fer non réduits de la fonte par addition du charbon au laitier se trouvant au-dessus de la fonte et n'étant pas mélangé avec celle-ci.

8. Pour la concentration de l'iode dans l'eau égale à 0,0002913 sa concentration dans le tétrachlorure de carbone est égale à 0,0256.

1) Peut-on admettre que l'équation (VII.10) pour $n = 1$ est juste jusqu'à la concentration la plus grande possible, si la solubilité de l'iode dans le tétrachlorure de carbone est égale à 0,1196 et que la solubilité de l'iode dans l'eau soit de 0,01334 g par 100 g de H_2O?

2) Calculer la concentration de l'iode dans l'eau, si l'on agite avec 5 l d'eau 1 l de tétrachlorure de carbone contenant 10 g d'iode.

9. Déterminer la consommation de benzène pour l'extraction de l'acide picrique à partir de 1 l de solution aqueuse renfermant 0,3 mole d'acide picrique lorsque la concentration de la solution benzoïque sera portée jusqu'à 0,01 mole/l. Le coefficient de distribution de l'acide picrique entre le benzène et l'eau sera admis égal à 0,705.

Quel est le degré d'extraction?

10. Le coefficient de distribution de l'iode entre l'eau et le tétrachlorure de carbone est de 0,1115 (cf. solution du problème 8). Déterminer le degré d'extraction de l'iode par 50 cm^3 de tétrachlorure de carbone à partir de 0,5 l de solution aqueuse renfermant 0,1 g d'iode, si l'extraction est effectuée immédiatement et successivement par cinq portions égales.

Pour le calcul se servir de l'équation déduite au cours de la résolution de l'exemple 4.

CHAPITRE VIII

PRESSION DE VAPEUR DES SOLUTIONS

1. Liquides infiniment miscibles

La relation entre la fugacité d'un constituant de la solution binaire et sa composition se traduit à T = const par l'*équation de Gibbs-Duhem*; dans le cas où les vapeurs obéissent à la loi de Dalton elle prendra la forme *)

$$\left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial \ln p_1}\right)_T = \frac{d \ln N_2^l}{d \ln N_1^l} = -\frac{N_1^l}{N_2^l} \qquad \text{(VIII.1)}$$

Cette équation permet de construire, d'après la courbe de dépendance de la pression partielle d'un des constituants par rapport à la composition de la solution, une courbe analogue pour le deuxième constituant, si pour celui-ci on se donne au moins un point. La non-conformité à l'équation (VIII.1) et aux conséquences qui en découlent témoigne soit de l'inexactitude de certaines données (par exemple de l'absence de l'interrelation entre p_1 et p_2), soit de l'inobservation de la loi de Dalton (du fait de l'association dans les vapeurs par exemple); cette deuxième condition est aisément prise en considération en remplaçant les pressions partielles par les fugacités des constituants.

Pour les calculs on se sert généralement de l'intégrale de l'équation (VIII.1) trouvée d'une manière empirique:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= p_1^\circ \cdot N_1 \exp\left[\frac{\alpha_2}{2}(1-N_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-N_1)^3\right] \\ p_2 &= p_2^\circ \cdot N_2 \exp\left[\frac{\alpha_2+\alpha_3}{2}(1-N_2)^2 - \frac{\alpha_3}{3}(1-N_2)^3\right] \end{aligned}\right\} \text{(VIII.2)}$$

que l'on peut considérer comme une intégrale suffisamment exacte.

Si les pressions de vapeur des constituants purs p_1° et p_2° sont connues, les constantes α_2 et α_3 peuvent être calculées soit à partir des valeurs des pressions partielles p_1 et p_2 pour une composition (par résolution de deux équations à deux inconnues), soit d'après

*) Pour simplifier l'écriture, on omettra dans la suite l'indice « l ».

les équations ci-après

$$\left.\begin{aligned}\frac{\alpha_2}{2}+\frac{\alpha_3}{3}&=\ln\left[\left(\frac{\partial p}{\partial N_1}\right)_{N_1=0}+p_2^\circ\right]-\ln p_1^\circ\\ \frac{\alpha_2}{2}+\frac{\alpha_3}{6}&=\ln\left[p_1^\circ-\left(\frac{\partial p}{\partial N_1}\right)_{N_1=1}\right]-\ln p_2^\circ\end{aligned}\right\}\qquad\text{(VIII.3)}$$

en tenant compte des valeurs des tangentes des angles d'inclinaison des tangentes à la courbe $p = \varphi(N)$ aux points $N_1 = 0$ et $N_1 = 1$.

Ces deux méthodes ne sont pas libres de défauts : pour la première il convient de déterminer la pression de vapeur saturante, ce qui est lié à l'analyse de la phase vapeur assez compliquée, quant à son mode de réalisation et à son appareillage, tandis que la deuxième méthode exige une dérivation graphique, ce qui n'est pas toujours sûr au point de rupture de la courbe.

On a proposé de faire le calcul en s'aidant de deux valeurs de p (à $N_1 = 0{,}95$ et $N_1 = 0{,}05$) *), en outre, si les propriétés du mélange ne diffèrent pas sensiblement de celles des solutions idéales, les constantes de l'équation (VIII.2) seront trouvées approximativement à l'aide des équations

$$\left.\begin{aligned}\frac{\alpha_3}{3}&=-\frac{4{,}606}{4N_1^3-3N_1^2}\lg\frac{(p_{N_1}-N_1\cdot p_1^\circ)\,p_1^\circ}{(p_{N_1'}-N_1\cdot p_2^\circ)\,p_2^\circ}\\ \frac{\alpha_2}{2}&=\frac{2{,}303}{N_1^2}\lg\frac{p_{N_1'}-N_1\cdot p_2^\circ}{N_1' p_1^\circ}-N_1\frac{\alpha_3}{3}\end{aligned}\right\}\qquad\text{(VIII.4)}$$

dans lesquelles on admet $N_1 = 0{,}95$ et $N_1' = 0{,}05$ (pour des résultats plus exacts 0,99 et 0,01 respectivement). Si le mélange diffère considérablement du mélange parfait, le calcul est fait comme suit :

$$\begin{aligned}p=&\frac{0{,}9p_1^\circ-0{,}9p_2^\circ-p_{N_1=0{,}95}+p_{N_1=0{,}05}}{0{,}04275}N_1^3+\\ &+\frac{1{,}8p_2^\circ-0{,}9p_1^\circ-1{,}05p_{N_1=0{,}95}-1{,}95p_{N_1=0{,}05}}{0{,}04275}N_1^2+\\ &+\frac{0{,}04275p_1^\circ-0{,}04275p_2^\circ-0{,}05p_{N_1=0{,}95}+0{,}95p_{N_1=0{,}05}}{0{,}04275}N_1+p_2^\circ\end{aligned}\qquad\text{(VIII.5)}$$

A partir de cette équation on détermine les dérivées $(\partial p/\partial N_1)_{N_1=0}$ et $(\partial p/\partial N_1)_{N_1=1}$ et à partir de (VIII.3), les constantes α_2 et α_3.

Ayant trouvé α_2 et α_3 par tel ou tel procédé, on calcule d'après l'équation (VIII.2) p_1 et p_2 et ensuite $p_1 + p_2 = p$.

Pour la *solution infiniment diluée* la pression de vapeur de solvant est calculée comme suit :

$$p_1 = p_1^\circ N_1 \qquad\text{(VIII.6)}$$

*) Si la courbe de la pression de vapeur présente un extrémum au-delà des limites de $N_1 = 0{,}05$ à $0{,}95$, les équations données ci-après doivent être remplacées par des autres.

pour le soluté la relation entre la pression et la solubilité se traduit par

$$p_2 = KN_2 \qquad \text{(VIII.7)}$$

Si le soluté n'est pas volatil, on se sert généralement de l'équation (VIII.6) sous la forme telle que

$$\frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = N_2 \approx \frac{n_2}{n_1} \qquad \text{(VIII.8)}$$

En cas de *solution idéale*, la pression de vapeur aussi bien du solvant que du soluté (s'il est volatil) est calculée d'après (VIII.6).

Exemples

1. La pression de vapeur dans le système alcool-dichloréthane à $t = 50$ a les valeurs suivantes:

$N_{C_2H_5OH}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$p_{C_2H_5OH}$, mm . .	101,2	133,0	146,5	151,9	156,4	161,6	169,5	181,3	200,4
$p_{C_2H_4Cl_2}$, mm . .	214,5	205,5	201,5	198,9	193,9	184,8	168,7	138,2	86,0

La pression de vapeur de l'alcool pur et du dichloréthane est égale respectivement à 222 et 233,5 mm.

Trouver $\alpha_2/2$ et $\alpha_3/3$ (d'après les valeurs des dérivées aux extrémités de la courbe de pression de vapeur) et calculer à l'aide de l'équation (VIII.2) les pressions partielles et totales des vapeurs pour les concentrations indiquées.

Expliquer les résultats du calcul.

Solution. Suivant les données citées on calcule la pression totale:

$N_{C_2H_5OH}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
p, mm	315,7	338,5	348,0	350,8	350,3	346,4	338,2	319,5	286,4

En mettant en jeu les valeurs de $p_{C_2H_5OH}$, $p_{C_2H_4Cl_2}$ et p, on construit le diagramme pression de vapeur-composition (fig. 50). Ensuite, on trace à la courbe $p = \varphi(N_{C_2H_5OH})$ les tangentes aux points $N_{C_2H_5OH} = 0$ et $N_{C_2H_5OH} = 1$. L'inclinaison des tangentes AC et BD est égale à

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N_{C_2H_5OH}}\right)_{N_{C_2H_5OH}=0} = \frac{360-233,5}{0,09} = 1\,405$$

et

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N_{C_2H_5OH}}\right)_{N_{C_2H_5OH}=1} = \frac{340-222}{0,17} = 694$$

Conformément à l'équation (VIII.3)

$$\frac{\alpha_2}{2}+\frac{\alpha_3}{3}=2{,}303\,[\lg(1\,405+233{,}5)-\lg 222]=1{,}999$$

$$\frac{\alpha_2}{2}+\frac{\alpha_3}{6}=2{,}303\,\{\lg[222-(-694)]-\lg 233{,}5\}=1{,}367$$

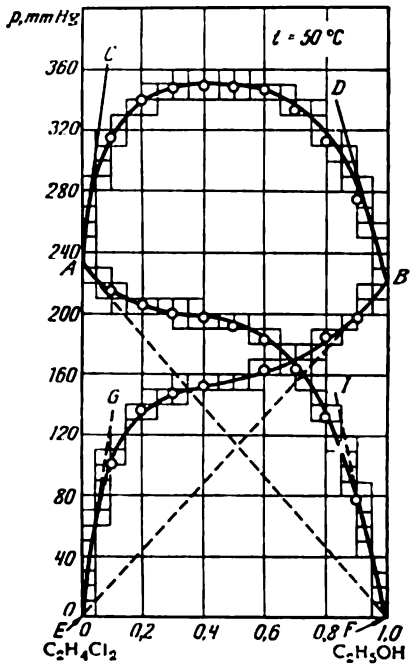


Fig. 50

Par la résolution de ces équations, on trouve:

$$\alpha_2 = 1{,}470$$

et

$$\alpha_3 = 3{,}792$$

Pour $N_{C_2H_5OH} = 0{,}1$ en vertu de l'équation (VIII.2)

$$p_{C_2H_5OH} = 222\cdot 0{,}1 \exp[0{,}735 \times \times 0{,}9^2 + 1{,}264\cdot 0{,}9^3]$$

ou

$$\lg p_{C_2H_5OH} = 1{,}34635 + 0{,}6586 = = 2{,}0050$$

et

$$p_{C_2H_5OH} = 101{,}2 \text{ mm}$$

$$p_{C_2H_4Cl_2} = 233{,}5\cdot 0{,}9 \exp[2{,}631 \times \times 0{,}1^2 - 1{,}264\cdot 0{,}1^3]$$

ou

$$\lg p_{C_2H_4Cl_2} = 2{,}32253 + 0{,}01088 = = 2{,}33341 \text{ et } p_{C_2H_4Cl_2} = 215{,}0 \text{ mm}$$

On calcule de la même manière la pression de vapeur pour les autres concentrations. On obtient:

$N_{C_2H_5OH}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$p_{C_2H_5OH}$, mm . .	101,2	135,8	147,3	152,0	156,2	162,4	171,7	184,8	201,5
$p_{C_2H_4Cl_2}$, mm . .	215,5	205,3	200,2	196,8	192,4	183,2	164,8	131,6	78,2
p, mm	316,7	341,1	347,5	348,8	348,6	345,6	336,5	316,4	279,7

Les valeurs calculées de $p_{C_2H_5OH}$, $p_{C_2H_4Cl_2}$ et p sont portées sur le diagramme p-N (points représentés fig. 50).

La divergence moyenne avec les valeurs expérimentales constitue 1,3 %.

Compte tenu de l'inexactitude de la dérivation graphique, aggravée par l'absence des points expérimentaux au voisinage de $N_{C_2H_5OH} = = 0$ et de $N_{C_2H_5OH} = 1$, il faut considérer le résultat du calcul comme bon et les données expérimentales comme étant suffisamment sûres.

2. Démontrer que pour vérifier la fiabilité des données expérimentales concernant la pression de vapeur au-dessus des solutions, on peut se servir des courbes reliant les logarithmes des coefficients d'activité des constituants $\gamma_1 = \alpha_1/N_1$, $\gamma_2 = \alpha_2/N_2$ avec la composition de la solution.

Solution. Etant donné que dans les solutions fortement diluées l'équation (VIII.7) est valable pour le soluté, tandis que l'équation (VIII.6) l'est pour le solvant, les courbes en coordonnées $\lg \gamma_i = \varphi(N_i)$, où $\gamma_i = p_i/p_i^\circ N_i$, doivent alors avoir des secteurs horizontaux dans le domaine des faibles concentrations du constituant et répondre à la valeur de $\lg \gamma = 0$ pour les concentrations voisines de l'unité.

3. En étudiant l'équilibre liquide-vapeur dans le système sulfure de carbone-benzène à $t = 25$, on a obtenu les données suivantes:

$N_{C_6H_6} \cdot 100$	0	2,11	4,68	11,53	18,24	30,02
p_{CS_2}, mm	361,1	352,7	344,1	321,4	299,1	263,6
$p_{C_6H_6}$, mm	0	3,5	7,1	16,0	24,0	35,1
$N_{C_6H_6} \cdot 100$	49,86	63,02	76,63	87,14	94,19	100
p_{CS_2}, mm	197,4	156,6	102,5	60,2	27,9	0
$p_{C_6H_6}$, mm	53,7	63,5	75,3	83,8	89,5	94,9

Vérifier la correspondance mutuelle de ces données; pour le calcul se servir des résultats calculés lors de la résolution de l'exemple 2.

Solution. Calculer les logarithmes des coefficients d'activité

$$\gamma_{CS_2} = \frac{p_{CS_2}}{p^\circ_{CS_2} \cdot N_{CS_2}} \quad \text{et} \quad \gamma_{C_6H_6} = \frac{p_{C_6H_6}}{p^\circ_{C_6H_6} \cdot N_{C_6H_6}}$$

Les valeurs trouvées sont telles que

$N_{C_6H_6} \cdot 100$	2,11	4,68	11,53	18,24	30,02
$\lg \gamma_{CS_2}$	−0,00066	−0,00013	0,00262	0,00565	0,01835
$\lg \gamma_{C_6H_6}$	0,24252	0,20374	0,16502	0,14192	0,09063
$N_{C_6H_6} \cdot 100$	49,86	63,02	76,63	87,14	94,19
$\lg \gamma_{CS_2}$	0,03754	0,06919	0,08443	0,11284	0,12379
$\lg \gamma_{C_6H_6}$	0,05495	0,02602	0,1512	0,00575	0,00055

Portant ces valeurs sur le diagramme (fig. 51), on s'assure qu'elles satisfont qualitativement à l'équation (VIII.1). Pour les vérifier quantitativement, on réduit l'équation (VIII.1) à

$$d \ln \frac{a_1}{N_1} = -\frac{1-N_1}{N_1} d \ln \frac{a_2}{N_2}$$

ou

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dN_1} = -\frac{1-N_1}{N_1} \frac{d \ln \gamma_2}{dN_2}$$

ou

$$\frac{\partial \lg \gamma_1/\partial N_1}{\partial \lg \gamma_2/\partial N_2} = -\frac{1-N_1}{N_1}$$

Ayant calculé le premier et le deuxième membre de cette équation, on obtient:

N_{CS_2}	0,25	0,50	0,75
$-\frac{1-N_{CS_2}}{N_{CS_2}}$	−3,0	−1,0	−0,33
$\frac{\partial \lg \gamma_{CS_2}/\partial N_{CS_2}}{\partial \lg \gamma_{C_6H_6}/\partial N_{C_6H_6}}$	−3,74	−1,31	−0,48

Bien que les données de la dernière ligne ne puissent être prises pour sûres (l'inexactitude de la dérivation graphique, la dispersion

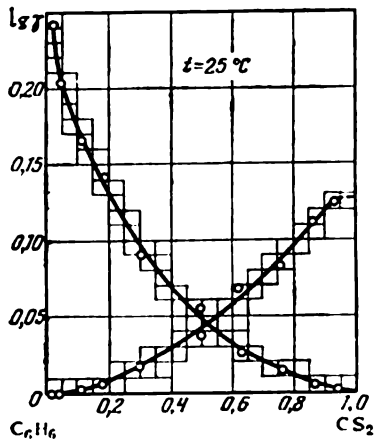


Fig. 51

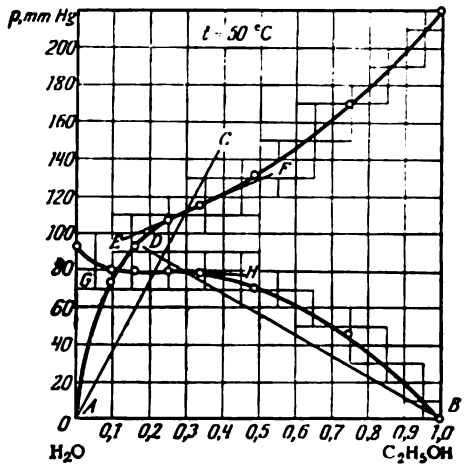


Fig. 52.

des points expérimentaux et la petite dimension du dessin se font ressentir), la divergence entre elles et les données de la ligne précédente est si grande qu'il faut considérer les valeurs expérimentales comme inexactes.

4. 1) En se basant sur l'équation (VIII.1), démontrer que pour une composition donnée de la solution, les angles formés par la tangente à la courbe de pression partielle et la sécante, liant le point de contact à l'origine des coordonnées, sont égaux l'un à l'autre.

2) Vérifier, à l'aide de l'équation établie, la correspondance mutuelle des valeurs obtenues en étudiant la pression de vapeur dans le système éthanol-eau à $t = 50$ (fig. 52).

Solution. 1. Ecrire l'équation (VIII.1) comme suit:

$$\frac{\partial \ln p_2}{\partial \ln p_1} = \frac{N_1\, dN_2}{N_2\, dN_1} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial p_2/\partial N_2}{p_2/N_2} = \frac{\partial p_1/\partial N_1}{p_1/N_1}$$

Il découle de la dernière équation la règle formulée dans l'énoncé de l'exemple, car les numérateurs du premier et du deuxième membre sont égaux aux inclinaisons des tangentes respectives, tandis que les raisons sont égales aux inclinaisons des sécantes correspondantes.

2. Choisir pour la vérification les secteurs des courbes sur lesquels sont portés le grand nombre de points. Tracer les tangentes et les sécantes aux courbes pour $N_{C_2H_5OH} = 0{,}30$.

Alors, pour l'eau, le rapport de l'inclinaison de la tangente *GH* à l'inclinaison de la sécante *DB* sera égal à

$$\frac{3}{0{,}40} : \frac{79}{0{,}70} = 0{,}062$$

pour l'alcool le rapport de l'inclinaison de la tangente *EF* à l'inclinaison de la sécante *CA* sera de

$$\frac{30}{0{,}33} : \frac{112}{0{,}30} = 0{,}244$$

Une divergence si sensible témoigne d'une faible exactitude des valeurs expérimentales dans ce domaine des concentrations, car l'erreur de dérivation graphique est infime et il est impossible d'expliquer la non-coïncidence par la non-conformité du mélange gazeux à la loi de Dalton (du fait de l'association des constituants dans les vapeurs ou du caractère imparfait du mélange).

5. A $t = 40$, la pression de vapeur du dichloréthane et du benzène est égale à 155,0 et 182,5 mm respectivement.

1) Construire la courbe de dépendance des pressions totale et partielles de la vapeur par rapport à la composition, considérant la solution comme idéale. Quelles conclusions peut-on tirer des résultats obtenus, si les données expérimentales sont les suivantes:

$N_{C_6H_6}\cdot 100$	7,5	13,0	18,6	25,7	34,5
$p_{C_2H_4Cl_2}$, mm . . .	142,3	134,3	124,8	113,0	101,6
$p_{C_6H_6}$, mm	13,2	21,9	33,2	48,6	62,4
$N_{C_6H_6}\cdot 100$	46,2	56,0	64,0	69,5	74,5
$p_{C_2H_4Cl_2}$, mm . . .	85,0	70,0	58,0	49,8	41,5
$p_{C_6H_6}$, mm	83,5	101,0	114,5	124,7	135,0
$N_{C_6H_6}\cdot 100$	79,2	84,8	87,5	92,5	94,5
$p_{C_2H_4Cl_2}$, mm . . .	32,2	24,0	18,5	12,5	9,35
$p_{C_6H_6}$, mm	145,0	154,2	160,5	167,2	171,5

2) Trouver: a) la composition du mélange qui bouillonnera sous $p = 170$ mm; b) sous quelle pression le mélange contenant 40 % molaires de benzène va bouillir.

Solution. 1. Puisque dans la solution idéale, les pressions partielles sont, en vertu de (VIII.6), proportionnelles aux concentrations, alors en portant sur les ordonnées $p^{\circ}_{C_2H_4Cl_2}$ et $p^{\circ}_{C_6H_6}$ et traçant les droites, accouplant les points supérieurs, construire la ligne de pression totale de vapeur. Portant sur le diagramme les valeurs imposées dans l'énoncé, s'assurer que dans les limites des erreurs d'expérience on pourra considérer la solution comme idéale (fig. 53).

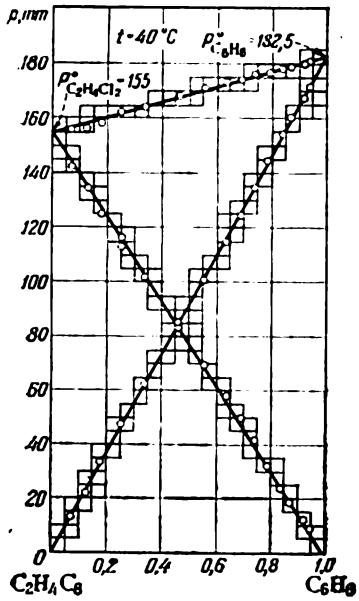


Fig. 53

2. D'après le diagramme on trouve: a) 54 % de C_6H_6; b) 167 mm Hg.

6. Construire, pour le système envisagé dans l'exemple 1, le diagramme pression-composition (liquide et vapeur).

Solution. Puisque d'après la loi de Dalton pour le i-ième constituant du mélange

$$N_i^g = \frac{p_i}{p_{tot}}$$

par exemple, dans la solution en équilibre où

$$N^l_{C_2H_5OH} = 0{,}50$$

on aura:

$$N^g_{C_6H_6} = \frac{156{,}4}{350{,}3} = 0{,}447$$

De cette même manière, on peut trouver la composition de la vapeur pour les autres compositions du liquide. Selon les valeurs calculées de $N^g_{C_6H_6}$, on construit la courbe de vapeur (ligne en pointillé représentée fig. 54).

7. A l'aide des diagrammes construits lors de la résolution des exemples 1 et 6, déterminer

1) jusqu'à quelle concentration peut-on considérer que les équations (VIII.6) et (VIII.7) sont valables pour les constituants de la solution?

2) sous quelle pression la condensation du mélange où $N_{C_2H_5OH} = 0{,}3$ et qui se trouve sous une pression de 220 mm commencera-t-elle? Quelle est la composition de la première goutte de condensat?

3) jusqu'à quelle pression faut-il comprimer la vapeur de la composition imposée dans la condition 2 pour que sa moitié soit condensée?

4) en quel constituant le mélange azéotrope, distillé à $t > 50$, s'enrichira-t-il, si, d'après la *règle de Vrevski*, avec la hausse de tem-

pérature ce mélange est enrichi en constituant qui jouit d'une plus grande chaleur de vaporisation.

Solution. 1. En traçant les droites (cf. fig. 50) qui correspondent aux équations (VIII.6) (droites *BE* et *AF*) et (VIII.7) (droites *EG* et *FI*), on trouve que la solution d'alcool dans le dichloréthane peut être considérée comme étant infiniment diluée jusqu'à $N_{C_2H_5OH} = 0{,}04$ environ ; en ce qui concerne la solution de dichloréthane dans l'alcool, on pourra l'admettre comme étant infiniment diluée jusqu'à $N_{C_2H_4Cl_2} = 0{,}08$ environ.

La figure 50 montre que pour les domaines des concentrations où le corps est en excès (solvant), c'est l'équation (VIII.6) qui est juste, tandis que pour le corps en quantité moindre (soluté), c'est l'équation (VIII.7) qui est valable. La figure 50 illustre de plus le fait suivant : dans l'équation (VIII.6) la constante de proportionnalité a un sens physique de la pression de vapeur du solvant pur, alors que dans l'équation (VIII.7) la constante de proportionnalité n'a pas de sens physique de la pression de vapeur du soluté pur.

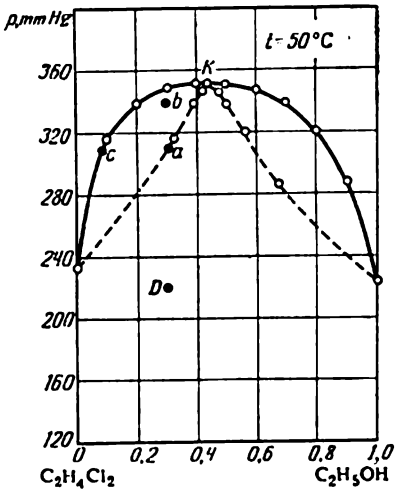


Fig. 54

2. En traçant (cf. fig. 54), à partir du point aux coordonnées $N_{C_2H_4Cl_2} = 0{,}7$ et $p = 220$ mm Hg (point *D*), une droite verticale, on trouve que la condensation commencera sous $p \approx 310$ mm Hg (point *a*).

Dans la première goutte de condensat $N_{C_2H_4Cl_2} = 0{,}92$ (point *c*).

3. A l'aide de la règle du levier on détermine que $p \approx 340$ mm Hg (point *b*).

4. Etant donné que dans l'énoncé de l'exemple les chaleurs de vaporisation ne sont pas données, on s'adresse à la figure 50 pour répondre à la question posée ; on voit nettement qu'à $t = 50$ le dichloréthane est un constituant plus volatil que l'alcool ; pour cette raison, la température d'ébullition de l'alcool dépasse celle d'ébullition du dichloréthane, d'où il résulte que la chaleur de vaporisation de l'alcool sera aussi supérieure à la chaleur de vaporisation du dichloréthane [cf. l'équation (V.4)]. De cette manière, le point *K* doit, avec l'élévation de température, se déplacer vers le haut et à droite, ce qui est confirmé par les données expérimentales ; toutefois, il est évident que le mélange azéotrope ne sera enrichi en alcool que de façon insignifiante.

Problèmes

1. A partir des valeurs de la pression de vapeur dans le système méthylal $[CH_2(OCH_3)_2]$-chloroforme à $t = 35{,}0$, on a calculé les coefficients de l'équation (VIII.2) :

$$\frac{\alpha_2}{2} = -0{,}8471 \quad \text{et} \quad \frac{\alpha_3}{3} = -0{,}1361$$

Le calcul a été fait à l'aide de l'équation (VIII.4) où $N_1 = 0{,}95$ et $N_1' = 0{,}05$.

Déterminer l'exactitude du calcul en tenant compte des coefficients donnés pour $N_{CH_2(OCH_3)_2} = 0{,}1882$ et $N_{CH_2(OCH_3)_2} = 0{,}3588$, si, d'après les valeurs expérimentales, les pressions partielles des constituants au-dessus de la solution sont égales respectivement à 287,7 et 307,3 mm Hg. La pression de vapeur du méthylal pur et du chloroforme est à admettre égale à 585,0 et 296,4 mm Hg respectivement

2. A $t = 35{,}1$, la pression de vapeur au-dessus du mélange acétone + méthylal a les valeurs suivantes :

$N_{CH_2(OCH_3)_2}$	0	0,05	0,95	1,0
p, mm Hg	346,6	368,2	584,6	591,4

1. Calculer, à l'aide de l'équation (VIII.5), $p_{CH_2(OCH_3)_2}$, $p_{CH_3COCH_3}$ et p pour $N_{CH_2(OCH_3)_2} = 0{,}1$ à 0,9 (pour tous les 0,1).

2. Construire le diagramme en coordonnées pression de vapeur-composition.

3. Estimer l'exactitude du calcul, si les essais de contrôle ont donné :

$$p_{N_{CH_2(OCH_3)_2}=0{,}4506} = 489{,}5$$

et

$$p_{N_{CH_2(OCH_3)_2}=0{,}6394} = 530{,}0$$

3. A $t = 15$, les pressions de vapeur saturante du chlorure d'éthyle et de l'éther diéthylique liquides sont égales à 837 et 362 mm, tandis que les pressions de vapeur des solutions où $N_{C_2H_5Cl} = 0{,}196$ et 0,920 sont 512 et 822 mm.

Peut-on admettre que cette solution jouit, pour les concentrations imposées, des caractères de la solution infiniment diluée, si le calcul exact fournit $p_{C_2H_5Cl} = 772$ (à $N_{C_2H_5Cl} = 0{,}92$) et $p_{C_2H_5OC_2H_5} = 303$ mm (à $N_{C_2H_5Cl} = 0{,}196$)?

4. Démontrer, à l'aide de l'équation (VIII.1), que dans le cas où la relation entre la pression de vapeur d'un constituant donné et la composition est linéaire, la ligne du deuxième constituant sera aussi une droite (dans le même intervalle des compositions).

5. Démontrer, à l'aide de l'équation (VIII.1), que l'isotherme de la pression totale ne peut avoir de points d'inflexion.

6. Calculer la pression de vapeur au-dessus d'une solution contenant 20% massiques d'*o*-xylène, 30% massiques de *m*-xylène et 50 % massiques de *p*-xylène, si la solution se trouve à $t = 80$ et qu'on puisse la considérer comme idéale. La pression de vapeur des corps purs sera admise égale à 108,9 ; 115,7 et 142,6 mm Hg respectivement.

7. En vertu du résultat obtenu lors de la résolution du problème 6, trouver la composition de la vapeur au-dessus du mélange de xylènes à $t = 80$.

8. Construire pour le système envisagé dans l'exemple 5 le diagramme pression-composition (pour le liquide et la vapeur) et calculer sous quelle pression le mélange équimolaire de dichloréthane et de benzène va bouillir.

Déterminer la composition de la première bulle de vapeur.

9. Décrire pour les mélanges (fig. 54) où $N_{C_2H_5OH} = 0{,}1$ et 0,9 ($p = 340$ mm Hg) les processus tels que

1) vaporisation unique (distillation simple) ;
2) distillation différentielle ;
3) rectification.

2. Liquides limitativement miscibles et non miscibles

Pour déterminer approximativement la pression de vapeur des *liquides limitativement miscibles*, on peut se servir des équations (VIII.6) et (VIII.7), considérant que le corps en excès est décrit par la première de ces équations, alors que la pression de vapeur (totale et partielle) au-dessus des solutions conjuguées est, conformément à la *loi de Konovalov*, la même. Les résultats du calcul fait d'après les équations indiquées seront d'autant plus exacts que la dissolubilité mutuelle des liquides sera plus faible.

En cas limite — *liquides non miscibles* — la pression de vapeur au-dessus du système ne dépend pas, à une température donnée, du rapport entre les liquides et elle est égale à la somme des pressions des constituants purs. C'est pourquoi la température d'ébullition du mélange est inférieure à la température d'ébullition du constituant le plus volatil ; c'est sur ce fait que repose la distillation avec la vapeur d'eau.

Exemples

1. En vertu de (VIII.7), la concentration du soluté se trouvant dans deux solutions conjuguées, à condition d'une dissolubilité mutuelle infime, peut être calculée approximativement :

pour la solution (I) riche en premier constituant au moyen de l'équation

$$(N_2)_I = \frac{p_2}{K_2}$$

et pour la solution (II) riche en deuxième constituant à l'aide de l'équation

$$(N_1)_{II} = \frac{p_1}{K_1}$$

1) démontrer que

$$K_1 = p_1^\circ \frac{(N_1)_I}{(N_1)_{II}} \quad \text{et} \quad K_2 = p_2^\circ \frac{(N_2)_{II}}{(N_2)_I}$$

2) déduire l'équation pour le calcul de la composition du mélange d'équilibre sachant que la loi de Dalton est juste dans le cas des vapeurs.

Solution. 1. Etant donné que pour les solutions conjuguées, conformément à la loi de Konovalov, les pressions partielles des deux constituants sont les mêmes, on aura, en vertu de (VIII.6) et (VIII.7):

$$p_1 = K_1 (N_1)_{II} = p_1^\circ (N_1)_I \quad \text{ou} \quad K_1 = p_1^\circ \frac{(N_1)_I}{(N_1)_{II}} \tag{a}$$

De la même manière,

$$p_2 = K_2 (N_2)_I = p_2^\circ (N_2)_{II} \quad \text{ou} \quad K_2 = p_2^\circ \frac{(N_2)_{II}}{(N_2)_I} \tag{b}$$

2. A partir des équations (VIII.6) et (VIII.7) pour les solutions riches en premier et en deuxième constituant on tire:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^\circ (N_1)_I + K_2 (N_2)_I = p_1^\circ (N_1)_I + K_2 [1 - (N_1)_I]$$

ou

$$(N_1)_I = \frac{p - K_2}{p_1^\circ - K_2}$$

et

$$(N_1^g)_I = \frac{p_1}{p} = \frac{p_1^\circ (N_1)_I}{p_1^\circ (N_1)_I + K_2 [1 - (N_1)_I]} = \frac{p_1^\circ}{p} \frac{p - K_2}{p_1^\circ - K_2} \tag{c}$$

De la même manière,

$$p = p_1 + p_2 = p_2^\circ (N_2)_{II} + K_1 (N_1)_{II} = p_2^\circ [1 - (N_1)_{II}] + K_1 (N_1)_{II}$$

ou

$$(N_1)_{II} = \frac{p - p_2^\circ}{K_1 - p_2^\circ}$$

et

$$(N_1^g)_{II} = \frac{p_1}{p} = \frac{K_1 (N_1)_{II}}{K_1 (N_1)_{II} + p_2^\circ [1 - (N_1)_{II}]} = \frac{K_1}{p} \frac{p - p_2^\circ}{K_1 - p_2^\circ} \tag{d}$$

2. Trouver la pression maximale de vapeur à $t = 100$ au-dessus du mélange aniline + eau, si pour $t = 100$ la solubilité de l'eau dans l'aniline est égale à 10,3 % massiques, de l'aniline dans l'eau 7,18 % massiques et que la pression de vapeur d'aniline pure et

d'eau soit respectivement 45,7 et 760 mm Hg. Se servir pour le calcul du résultat trouvé lors de la résolution de l'exemple 1.

Solution. Calculer les fractions molaires de l'aniline dans les solutions conjuguées:

dans la solution riche en eau:

$$\frac{7{,}18/93{,}12}{7{,}18/93{,}12+92{,}82/18{,}02}=0{,}0148$$

dans la solution riche en aniline:

$$\frac{89{,}7/93{,}12}{89{,}7/93{,}12+10{,}3/18{,}02}=0{,}6276$$

Suivant les équations (b) et (a) établies lors de la résolution de l'exemple 1, on trouve:

$$K_{C_6H_5NH_2}=45{,}7\,\frac{0{,}6276}{0{,}0148}=1\,940$$

et

$$K_{H_2O}=760\,\frac{0{,}9852}{0{,}3724}=2\,010$$

Sachant que pour la solution d'aniline dans l'eau la pression de vapeur d'aniline peut être calculée d'après l'équation (VIII.7), et la pression de vapeur d'eau, à l'aide de l'équation (VIII.6), on trouve la pression totale de vapeur:

$$p=1\,940\cdot0{,}0148+760\cdot0{,}9852=28{,}7+748{,}7=777{,}4\ \text{mm Hg}$$

La pression de vapeur au-dessus des solutions conjuguées, qui, conformément à la loi de Konovalov, doit être aussi de 777,4 mm Hg, s'avère en fait égale à

$$p=2\,010\cdot0{,}3724+45{,}7\cdot0{,}6276=748{,}5+28{,}7=777{,}2\ \text{mm Hg}$$

ce qui confirme l'exactitude des résultats du calcul.

3. Faire le calcul pour l'exemple 2 par mode graphique, ayant construit le diagramme pression de vapeur-composition du liquide. Pour simplifier l'écriture, on introduit les symboles suivants: 1 signifie H_2O; 2, $C_6H_5NH_2$; *s*-2, solution saturée d'aniline dans l'eau; *s*-1, solution saturée d'eau dans l'aniline.

Solution. Porter sur l'axe des ordonnées $p^\circ_{H_2O}=760$ et $p^\circ_{C_6H_5NH_2}=$ $=45{,}7$ mm Hg (fig. 55, points *A* et *B*). Après les avoir liés respectivement avec les points *e* et *d* et ayant tracé les verticales, qui correspondent aux concentrations des solutions saturées, on trouve les points correspondant aux pressions partielles de l'eau et de l'aniline au-dessus des solutions conjuguées (points *f* et *g*). Le long des lignes *Af* et *Bg*, les pressions partielles de l'eau et de l'aniline décroissent jusqu'aux limites de la dissolubilité mutuelle de ces liquides. Dans la solution saturée d'aniline dans l'eau (point *f*), la pression partielle

de l'eau est égale à 750 mm ; dans la solution saturée d'eau dans l'aniline (point g), la pression partielle de l'aniline est de 28 mm environ. Puisque les pressions partielles des constituants au-dessus des solutions conjuguées sont égales, la pression partielle de l'aniline au-dessus de sa solution dans l'eau sera de 28 mm, tandis que la pression partielle de l'eau au-dessus de sa solution dans l'aniline est égale à 750 mm. C'est pourquoi on trace à partir des points g et f des horizontales jusqu'à leur intersection avec les verticales correspondant aux concentrations des solutions saturées et l'on obtient les points i et k. Les lignes $Afie$ et $dkgB$ illustrent respectivement les pressions partielles de l'eau et de l'aniline.

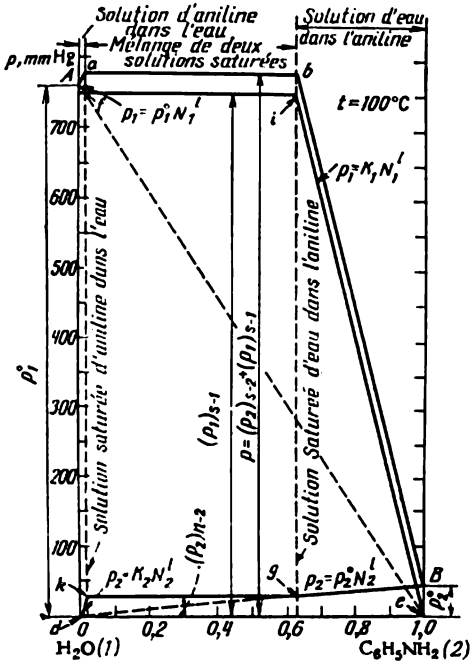


Fig. 55

La ligne $AabB$ correspond à la pression totale, au-dessus du mélange de solutions saturées, elle est égale à

$$750 + 28 = 778 \text{ mm Hg}$$

4. En vertu des données imposées dans l'énoncé de l'exemple 2, construire le diagramme pression de vapeur-composition (liquide et vapeur) pour le système aniline-eau à $t = 100$. Pour le calcul se servir des équations (c) et (d) déduites dans l'exemple 1, ainsi que des résultats trouvés lors de la résolution de l'exemple 2.

Solution. Les équations mentionnées prendront alors la forme:

$$(N^g_{C_6H_5NH_2})_{II} = \frac{p^\circ_{C_6H_5NH_2} \cdot (N_{C_6H_5NH_2})_{II}}{p^\circ_{C_6H_5NH_2} (N_{C_6H_5NH_2})_{II} + K_{H_2O} [1 - (N_{C_6H_5NH_2})_{II}]}$$

$$(N^g_{C_6H_5NH_2})_{I} = \frac{K_{C_6H_5NH_2} (N_{C_6H_5NH_2})_{I}}{K_{C_6H_5NH_2} (N_{C_6H_5NH_2})_{I} + p^\circ_{H_2O} [1 - (N_{C_6H_5NH_2})_{I}]}$$

Les résultats du calcul sont présentés dans le *Tableau 13*.

Construire, à partir des valeurs tabulées, le diagramme p-N (fig. 56 ; pour plus d'évidence le secteur Aac est présenté en échelle agrandie).

Tableau 13

Solution enrichie en eau		Solution enrichie en aniline	
$N_{C_6H_5NH_2}$	$N^g_{C_6H_5NH_2}$	$N_{C_6H_5NH_2}$	$N^g_{C_6H_5NH_2}$
0,001	0,00255	0,6276	0,0369
0,005	0,0127	0,650	0,0405
0,010	0,0251	0,700	0,05038
0,0148	0,0369	0,800	0,08336
		0,900	0,1699
		0,950	0,3017
		0,990	0,6929

5. Pour éliminer des impuretés non volatiles, le toluène est distillé avec la vapeur d'eau sous $p = 745$ mm Hg. A quelle température

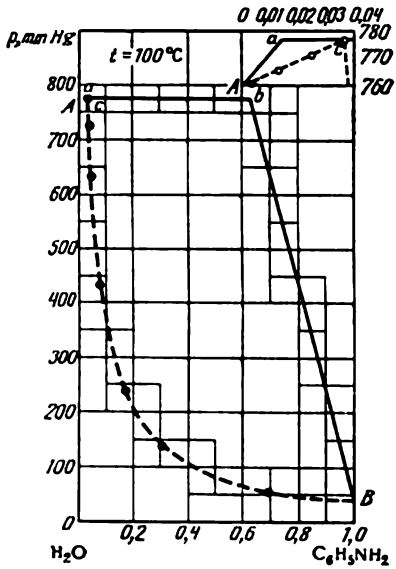


Fig. 56

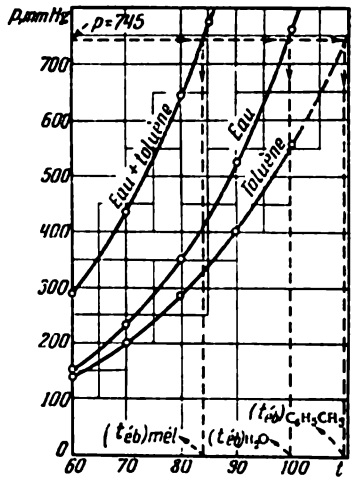


Fig. 57

la distillation aura-t-elle lieu? Pour le calcul se servir des données suivantes:

t	60	70	80	90	100
p_{H_2O}, kgf/cm²	0,2031	0,3177	0,4829	0,7149	1,0332
$p_{C_6H_5CH_3}$, mm Hg . . .	139,5	202,4	289,7	404,6	557,2

Solution. Après avoir converti p_{H_2O} en mm Hg, construire les lignes $p_{H_2O} = \varphi(t)$, $p_{C_6H_5CH_3} = \varphi(t)$ et $p_{tot} = \varphi(t)$ (fig. 57). D'après

le diagramme on trouve que la température d'ébullition du mélange sous $p = 745$ mm Hg sera au voisinage de 84 °C.

6. Démontrer que dans le cas où l'on distille deux liquides non miscibles et où la formule de Mendéléev-Clapeyron est valable pour les vapeurs, est observée l'égalité

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{p_2^\circ \cdot M_2}{p_1^\circ \cdot M_1}$$

où g_2 et g_1 sont les quantités en poids des constituants dans les vapeurs.

Quelles conclusions faut-il tirer de cette équation?

Solution. Puisque

$$p_1^\circ V = n_1 RT \quad \text{et} \quad p_2^\circ V = n_2 RT$$

on aura :

$$\frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{ou} \quad \frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} = \frac{g_1/M_1}{g_2/M_2}$$

Il résulte de cette équation que même si $p_2^\circ \ll p_1^\circ$, la teneur du distillat en deuxième constituant peut être plus haute à condition que $M_2 \gg M_1$ (d'où il résulte l'utilité de la distillation avec la vapeur d'eau).

7. Déterminer la dépense de vapeur pour distiller 1 kg de toluène sous $p = 745$ mm Hg. Faire le calcul à l'aide de l'équation déduite dans l'exemple 6 à partir des valeurs présentées fig. 57.

Solution. En recourant à la figure 57, on trouve qu'à $t = 84$ la pression de vapeur de toluène est approximativement égale à 330, celle de l'eau à 415 mm Hg. De ce fait, en vertu de l'équation indiquée

$$\frac{g_{C_6H_5CH_3}}{g_{H_2O}} = \frac{330 \cdot 92{,}13}{415 \cdot 18{,}02} = 4{,}07$$

c'est-à-dire que pour distiller 1 kg de toluène, on consomme $\sim$0,25 kg de vapeur. La composition trouvée du condensat (1 : 4) ne dépend pas de la composition du liquide et elle sera constante tant qu'il y aura dans la phase liquide les deux corps, c'est-à-dire tant que tout le toluène sera distillé.

8. Sous $p = 745$ mm Hg, le toluène est distillé avec la vapeur d'eau à $t = 84$ (cf. exemple 5).

Trouver la dépense de vapeur pour distiller 100 kg de toluène et la quantité de vapeur condensée dans le cube, si la distillation a lieu dans un cube à fonctionnement continu et dans lequel le toluène arrive à $t = 20$, et que la chaleur nécessaire à la distillation soit fournie aux dépens du refroidissement de la vapeur d'eau et de sa condensation partielle. La vapeur arrive sous une pression de 0,31 kgf/cm^2 (au manomètre) et passe par les tubes aux petits trous, installés dans le cube. Lors du calcul négliger les pertes de chaleur.

La chaleur de vaporisation du toluène à $t = 84$ est approximativement égale à 100 kcal/kg, tandis que sa capacité thermique dans l'intervalle de 20 à 84 °C peut être admise égale à 0,41 kcal/(kg·degré). La pression de vapeur de toluène pur et d'eau à $t = 84$ est respectivement de 330 et 415 mm Hg (cf. fig. 57).

Les enthalpies de la vapeur d'eau nécessaires au calcul sont à prendre dans les tables de référence des propriétés de l'eau et vapeur.

Solution. La consommation de chaleur pour la distillation (ΔH_1) est constituée de la chaleur dépensée pour le chauffage du toluène jusqu'à la température d'ébullition, et de la chaleur de vaporisation du toluène, autrement dit

$$\Delta H_1 = 100 \cdot (\bar{C}_p)_{C_6H_5CH_3} (84 - 20) + 100 \cdot (\Delta H_{vap})_{C_6H_5CH_3}$$

où $(\bar{C}_p)_{C_6H_5CH_3}$ est la capacité thermique spécifique moyenne du toluène dans l'intervalle de 20 à 84 °C; $(\Delta H_{vap})_{C_6H_5CH_3}$, la chaleur de vaporisation du toluène, kcal/kg.

Substituant dans cette équation les valeurs imposées dans l'énoncé de l'exemple, on aura:

$$\Delta H_1 = 100 \cdot 0{,}41 \cdot 64 + 100 \cdot 100 = 12\,624 \text{ kcal/kg}$$

En qualité de sources de chaleur on se sert de la vapeur d'eau condensable et la vapeur d'eau non condensable passant dans le collecteur de distillat.

1 kg de vapeur non condensable fournit la chaleur de

$$\Delta H_2' = (H^{v}_{H_2O})_{379,7} - (H^{v}_{H_2O})_{357,2} = 641{,}2 - 632{,}8 = 8{,}4 \text{ kcal}$$

1 kg de vapeur d'eau condensable fournit la chaleur de

$$\Delta H_2'' = (H^{v}_{H_2O})_{379,7} - (H^{l}_{H_2O})_{357,2} = 641{,}2 - 84 = 557{,}2 \text{ kcal}$$

où $(H^{v}_{H_2O})_{379,7}$ est l'enthalpie de la vapeur d'eau saturante sous une pression de 1,3 atm $(1 + 0{,}31 \cdot 735/760)$; $(H^{v}_{H_2O})_{357,2}$ et $(H^{l}_{H_2O})_{357,2}$, l'enthalpie de la vapeur saturante et de l'eau à la température de distillation.

Etant donné que pour la distillation de 1 kg de toluène on dépense:

$$\frac{415 \cdot 18{,}02}{330 \cdot 92{,}13} = 0{,}246 \text{ kg de vapeur d'eau}$$

alors

$$100 \cdot 0{,}246 = 24{,}6 \text{ kg d'eau}$$

sera transformé en distillat.

L'équation du bilan thermique prendra alors la forme:

$$\Delta H = 24{,}6\,[(H^{v}_{H_2O})_{379,7} - (H^{v}_{H_2O})_{357,2}] + x\,[(H^{v}_{H_2O})_{379,7} - (H^{l}_{H_2O})_{357,2}]$$

où x est la quantité de vapeur condensée dans le cube, ou bien en conformité avec les valeurs trouvées précédemment

$$12\,624 = 24{,}6 \cdot 8{,}4 + x \cdot 557{,}2$$

d'où

$$x = \frac{12\,417{,}4}{557{,}2} = 22{,}3 \text{ kg}$$

La consommation totale de vapeur est égale à

$$24{,}6 + 22{,}3 = 46{,}9 \text{ kg}$$

Problèmes

1. A $t = 67{,}8$ la pression de vapeur d'eau est égale à 212 mm et la pression de vapeur de furfurol ($C_5H_4O_2$), à 20 mm.

Déterminer la pression de vapeur au-dessus du système renfermant 50 % de furfurol, si la solubilité de ce corps dans l'eau à la température indiquée est de 12,1 % massiques et que la solubilité de l'eau dans le furfurol s'approche de 9,2 % massiques.

2. En partant des résultats trouvés lors de la résolution du problème 1, estimer, à $t = 67{,}8$, la pression de vapeur au-dessus des solutions contenant : 1) 40 % massiques de furfurol et 2) 5 % massiques d'eau.

3. Répondre aux questions posées dans les problèmes 1 et 2 en recourant au diagramme pression de vapeur-composition du mélange.

4. Les températures d'ébullition du *m*-xylène sous diverses pressions sont exprimées par les données suivantes :

p, mm Hg	55,0	110,8	155,5	202,5	305,0
t	62,6	77,7	86,0	93,9	104,9

Pressions de vapeur d'eau saturante :

t	34,1	41,6	51,6	66,5	83,0	100
p, mm Hg . . .	40	60	100	200	400	760

1. A quelle température le mélange eau + *m*-xylène sera-t-il distillé, si l'on maintient une pression de 400 mm dans l'appareil?

2. De combien de degrés faudra-t-il abaisser la température pour qu'on puisse opérer la distillation sous une pression deux fois plus basse?

5. En partant des résultats trouvés lors de la résolution du problème 4, calculer la teneur du distillat en *m*-xylène (en % massiques) lors de sa distillation avec la vapeur d'eau sous $p = 400$ mm.

6. Les impuretés sont éliminées du phénol par sa distillation avec la vapeur d'eau surchauffée à $t = 139$ et sous $p = 750$ mm.

1. Calculer la dépense de vapeur lors de la distillation de 100 kg de phénol, si à $t = 139$ la pression de vapeur de phénol est de 200 mm ;

le degré de saturation du mélange par la vapeur de phénol est à admettre égal à 0,7.

2. De combien de fois la disparition de la vapeur sera-t-elle réduite, s'il y a dans le système une pression résiduelle de 200 mm?

7. Déterminer la dépense de vapeur d'eau sous les conditions du problème 6, si la vapeur sort du cube de distillation (alambic) refroidie jusqu à 121,4 °C, à cette température la pression de vapeur de phénol est égale à 100 mm.

Expliquer le résultat trouvé.

CHAPITRE IX

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE ET VARIATION DU POTENTIEL ISOBARE STANDARD

1. Calcul de K et ΔG° d'après les données d'équilibre

La relation entre la constante d'équilibre et la température est exprimée par *l'équation de l'isobare de Van't Hoff*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \qquad \text{(IX.1)}$$

Si l'on considère l'effet thermique standard de réaction ΔH° comme constant ($\Delta C_p = 0$), on aura après l'intégration:

$$\lg K = -\frac{\Delta H^\circ}{4{,}576T} + \text{const} = \frac{A}{T} + B \qquad \text{(IX.2)}$$

d'où, conformément à l'équation

$$\Delta G^\circ = -4{,}576\ T \lg K \qquad \text{(IX.3)}$$

on tire:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + \text{const}' \cdot T \qquad \text{(IX.4)}$$

Dans les cas où sont connues seulement les valeurs de ΔH°_{298} et ΔG°_{298}, pour les calculs approchés on se sert de l'équation

$$\lg K = 0{,}000733\,(\Delta H^\circ_{298} - \Delta G^\circ_{298}) - \frac{\Delta H^\circ_{298}}{4{,}576T} \qquad \text{(IX.5)}$$

Pour les calculs approchés on peut aussi mettre en jeu les équations linéaires $\Delta G^\circ = \varphi\,(T)$, déduites pour certaines séries homologues, ou bien appliquer le calcul basé sur l'additivité de ΔG° pour diverses liaisons.

Pour les calculs précis dans un large intervalle de températures, il faut prendre en considération la relation entre ΔH° et T [cf. l'équation (II.24), p. 51]; on aura alors:

$$\lg K = -\frac{\Delta H^\circ_0}{4{,}576T} + \frac{\Delta a}{1{,}987} \lg T + \frac{\Delta b}{9{,}150} T + \frac{\Delta c}{27{,}45} T^2 + \frac{\Delta c'}{9{,}150} T^{-2} + I' \qquad \text{(IX.6)}$$

ou bien, conformément à l'équation (IX.3),

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \frac{1}{6}\Delta c T^3 - \frac{1}{2}\Delta c' T^{-1} + IT \qquad \text{(IX.7)}$$

notons d'ailleurs que de même que pour l'équation (II.24), la grandeur Δc se rapporte aux corps dont la capacité thermique est décrite par l'équation (II.8), tandis que $\Delta c'$ se rapporte aux corps dont la capacité thermique se traduit par l'équation (II.9). Pour les calculs il faut connaître la relation entre C_p et T pour tous les réactifs, au moins une valeur de ΔH° (pour déterminer ΔH_0°) *) et une valeur de K ou de ΔG° (pour trouver I ou I', constantes d'intégration).

Si les capacités thermiques des réactifs et un certain nombre de valeurs de K à diverses températures sont connus, on pourra alors mettre en jeu l'équation

$$\Sigma = -4{,}576 \lg K + 2{,}303 \Delta a \lg T + \frac{1}{2} \Delta b T + \\ + \frac{1}{6} \Delta c T^2 + \frac{1}{2} \Delta c' T^{-2} = \frac{\Delta H_0^\circ}{T} + I \qquad \text{(IX.8)}$$

déduite par transformation de l'équation (IX.6) et permettant de déterminer en même temps ΔH_0° et I d'après le diagramme $\Sigma = \varphi(T^{-1})$.

Si la réaction étudiée est réalisée dans la pile galvanique, on se servira pour le calcul de ΔG° de l'équation

$$\Delta G^\circ = -23\,062 nE = \Delta H^\circ - 23\,062 nT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(IX.9)}$$

qui est établie par combinaison des équations (III.24a) et (III.25a).

Les dépendances $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ et $K = \varphi(T)$ peuvent être aussi déterminées par combinaison des équations de réaction pour lesquelles sont connues les valeurs respectives.

Exemples

1. En étudiant la dissociation du dioxyde de manganèse

$$4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2$$

on a obtenu à $T = 836$

$$p_{O_2} = 569{,}0 \text{ mm Hg}$$

et à $T = 791$

$$p_{O_2} = 194{,}0 \text{ mm Hg}$$

---

*) L'ensemble de ces valeurs est engagé dans le calcul de la manière la plus simple, si pour une réaction donnée est connue la dépendance $\Delta H^\circ = \varphi(T)$, autrement dit, l'équation (II.24). Dans ce cas, de même que dans les autres, ΔH° peut être aussi trouvée d'après les données tabulées à l'aide de l'équation

$$\Delta H_T^\circ = \Sigma\,[(H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_0^\circ]_{fin} - \Sigma\,[(H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_0^\circ]_{init}$$

où ΔH_0° est l'effet thermique standard hypothétique de formation pour un réactif donné à $T = 0$; $(H_T^\circ - H_0^\circ)$, son enthalpie standard à la température T [cf. l'équation (II.10)].

1. Etablir l'équation (IX.2) à l'aide de la méthode analytique.
2. Déterminer ΔH° et la valeur de

$$\Delta C_p = 2\,(C_p)_{Mn_2O_3} + (C_p)_{O_2} - 4\,(C_p)_{MnO_2}$$

dans l'intervalle de 298 à 836 °K en considérant cette valeur comme constante, si

$$\Delta H^\circ_{298} = 36\,200$$

3. Calculer p_{818} et p_{848} et les comparer avec les valeurs expérimentales, respectivement égales à 380,0 et 747,5 mm Hg.

Solution. 1. Dans ce cas

$$K = K_p = p_{O_2}$$

Donc, conformément à l'équation (IX.2),

$$\lg 569{,}0 = \frac{A}{836} + B \quad \text{et} \quad \lg 194{,}9 = \frac{A}{791} + B$$

Par résolution commune des deux équations, on trouve:

$$A = -6\,867 \quad \text{et} \quad B = 10{,}969$$

Donc,

$$\lg K_p = \lg p_{O_2} = \frac{-6\,867}{T} + 10{,}969$$

2. En vertu de (IX.2)

$$\frac{-\Delta H^\circ}{4{,}576} = -6\,867$$

d'où

$$\Delta H^\circ = +4{,}576 \cdot 6\,867 = 31\,420$$

et

$$\Delta C_p \approx \frac{31\,420 - 36\,200}{836 - 298} = -8{,}88$$

3. D'après l'équation $\lg p_{O_2} = \varphi\,(T)$ déduite, on trouve $p_{818} = 375{,}0$ mm Hg et $p_{848} = 749{,}9$ mm Hg, ce qui diffère des valeurs expérimentales de 1,3 et 0,3 % respectivement.

2. En se basant sur l'étude de l'équilibre

$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S$$

et de la combinaison des constantes d'équilibre obtenues avec les constantes de dissociation du chlorure de zinc, du chlorure d'hydrogène et du sulfure d'hydrogène, on a réussi à calculer les constantes de dissociation du sulfure de zinc:

$$ZnS = Zn\,(g) + \frac{1}{2}\,S_2$$

T	565	635	1 000
$\lg K_p$	−25,287	−21,310	−12,526

Dans un autre travail, on a étudié la réduction du sulfure de zinc par l'hydrogène et on a obtenu :

T	1 173	1 273	1 373
$\lg K_p$	—6,552	—5,958	—5,377

1. Vérifier si les données de ces études concordent entre elles.
2. Calculer K_p à $T = 1\,100$.

Solution. 1. Des données figurant dans l'énoncé on tire :

$\frac{1}{T}\cdot 10^3$ . .	1,770	1,575	1,000	0,8525	0,7855	0,7283
$\lg K_p$ . . .	—25,287	—21,310	—12,526	—6,552	—5,958	—5,377

Ensuite on construit le diagramme $\lg K_p = \varphi\,(1/T)$ (fig. 58). Tous les points, sauf l'un d'eux, se placent d'une manière satisfaisante sur la droite. A $T = 1\,000$ le point échappe ; ce phénomène s'explique sans doute par le fait que la pression de vapeur de sulfure de zinc, qui à $T = 1\,000$ devient considérable, n'a pas été prise en considération.

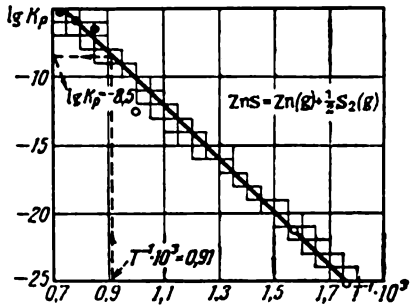


Fig. 58

2. Par interpolation d'après le diagramme, on trouve qu'à $T = 1\,100$ ($1/T = 0{,}910\cdot 10^{-3}$)

$\lg K_p \approx -8{,}5$ et $K_p \approx 3{,}2\cdot 10^{-9}$

3. En étudiant la dissociation thermique du sulfure d'argent on a obtenu ce qui suit :

T	831	875	880	931	979
K_p	0,288	0,271	0,275	0,262	0,259
T	981	1 033	1 107	1 136	1 196
K_p	0,253	0,237	0,228	0,213	0,201

En mettant en jeu la méthode des valeurs moyennes, déduire l'équation (IX.4) et estimer l'exactitude de l'équation établie.

Solution. On calcule les valeurs de ΔG° d'après l'équation (IX.3) :

T	831	875	880	931	979
ΔG°	2 056	2 270	2 257	2 477	2 628
T	981	1 033	1 107	1 136	1 196
ΔG°	2 679	2 955	3 252	3 490	3 813

En additionnant par cinq les valeurs de ΔG° et T, on établit deux équations :

$$11\,688 = 5A + B\cdot 4\,496$$

$$16\,189 = 5A + B\cdot 5\,453$$

qui permettent d'obtenir

$$B = 4{,}703 \text{ et } A = -1\,892$$

Par conséquent,

$$\Delta G^\circ = -1\,892 + 4{,}703T$$

L'erreur de calcul moyenne selon l'équation déduite est égale à 1,6 %.

4. Lors du calcul de l'équilibre de la réaction

$$C + 2H_2 = CH_4$$

on a proposé les valeurs suivantes de la constante d'équilibre:

à $t = 700$

$$K_p = 0{,}195$$

à $t = 750$

$$K_p = 0{,}1175$$

Estimer l'effet thermique de réaction et comparer avec la valeur la plus exacte de $\Delta H^\circ_{1\,000} = -21\,430$.

Solution. Conformément à l'équation (IX.2)

$$\lg \frac{0{,}1175}{0{,}195} = \frac{\Delta H^\circ}{4{,}576}\left(\frac{1}{973{,}2} - \frac{1}{1\,023{,}2}\right)$$

d'où

$$\Delta H^\circ = \frac{[(-0{,}92996) - (-0{,}70997)] \cdot 4{,}576 \cdot 973{,}2 \cdot 1\,023{,}2}{50} = -20\,050$$

ce qui diffère de la valeur la plus exacte de 1 380 cal, c'est-à-dire de 6,4 %.

5. Pour la réaction

$$2C + H_2 = C_2H_2$$

$\Delta H^\circ_{700} = 53{,}787$, l'effet thermique variant avec la température d'une manière approximativement linéaire ($\sim -1{,}57$ cal/degré); $\lg (K_p)_{700} = -13{,}8925$.

1. Calculer à l'aide de l'équation (IX.2) $\lg (K_p)_{1\,500}$; admettre que pour les cas où la dépendance de l'effet thermique par rapport à la température est linéaire, à la valeur de ΔH° dans l'équation citée correspond la température

$$T = T_1 T_2 \frac{\ln (T_2/T_1)}{T_2 - T_1}$$

Déterminer l'erreur de calcul; la valeur de référence de $\lg (K_p)_{1\,500} = -5{,}0134$.

2. La valeur obtenue au cours du calcul est à comparer avec celle calculée immédiatement à l'aide de l'équation (IX.2).

Solution. 1. Déterminer la température à laquelle il faut estimer l'effet thermique:

$$T = 700 \cdot 1\,500 \cdot 2{,}303 \frac{\lg(1\,500/700)}{1\,500-700} = 1\,000$$

Conformément aux données figurant dans l'énoncé

$$\Delta H^\circ_{1\,000} = 53\,787 + 300\,(-1{,}57) = 53\,316$$

D'après l'équation (IX.2)

$$\lg (K_p)_{1\,500} - (-13{,}8925) = \frac{53\,316}{4{,}576}\left(\frac{1}{700} - \frac{1}{1\,500}\right)$$

d'où

$$\lg (K_p)_{1\,500} = -13{,}8925 + 8{,}8792 = -5{,}0155$$

ce qui correspond à l'erreur insignifiante sur la valeur de $\Delta G^\circ_{1\,500}$ ($-4{,}576 \cdot 1\,500 \cdot 0{,}0021 = -14{,}4$ cal).

2. Trouvons ΔH° au moyen de l'équation (IX.2):

$$-5{,}0134 - (-13{,}8925) = \frac{\Delta H^\circ}{4{,}576}\left(\frac{1}{700} - \frac{1}{1\,500}\right)$$

d'où

$$\Delta H^\circ = \frac{8{,}8791 \cdot 4{,}576 \cdot 700 \cdot 1\,500}{800} = 53\,326$$

Admettons que

$$T = \frac{700 + 1\,500}{2} = 1\,100$$

correspond à cette valeur de ΔH°. Vu que la valeur exacte de $\Delta H^\circ_{1100} = 53\,151$, la différence sera de 175 cal.

6. Les chaleurs standard de formation des propylbenzène et propylcyclohexane gazeux sont égales à 1 870 et —46 220 cal/mole, tandis que les potentiels isobares standard sont de 32 810 et 11 330 cal/mole respectivement.

Déterminer $\lg K_p$ de la réaction d'hydrogénation

$$n\text{-}C_6H_5C_3H_7(g) + 3H_2(g) = n\text{-}C_6H_{11}C_3H_7(g)$$

à $t = 287$.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale égale à —0,955.

Solution. Pour la réaction envisagée

$$\Delta H^\circ_{298} = -46\,220 - 1\,870 = -48\,090$$

et

$$\Delta G^\circ_{298} = 11\,330 - 32\,810 = -21\,480$$

C'est pourquoi, conformément à l'équation (IX.5),

$$\lg (K_p)_{500} = 0{,}000733\,[-48\,090 - (-21\,480)] - \frac{48\,090}{4{,}576 \cdot 560{,}2} = -19{,}505 + 18{,}760 = -0{,}745$$

La coïncidence satisfaisante avec la valeur expérimentale est conditionnée par un gradient de températures ($\Delta t = 262$) relativement petit.

7. Déduire l'équation (IX.4) et calculer ΔG°_{900} pour l'équilibre de la réaction

$$(CH_3)_2C=CHCOCH_3 \rightarrow (CH_3)_2C=CH_2 + CH_2=CO$$

si les valeurs des potentiels isobares des liaisons C=C et C—C sont égales à

T	298	500	700
$\Delta G^\circ_{C=C}$, kcal/mole . .	22,6	21,2	19,6
ΔG°_{C-C}, kcal/mole . .	6,4	9,2	11,9

Solution. Pour cette réaction

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{C=C} - 2\Delta G^\circ_{C-C}$$

De ce fait,

$$\Delta G^\circ_{298} = 9{,}8\,; \quad \Delta G^\circ_{500} = 2{,}8\,; \quad \Delta G^\circ_{700} = -4{,}2$$

Puisque lors de la variation de température pour tous les 100° ΔG° change de 3 500 cal/mole,

$$\Delta G^\circ = 20\,300 - 35T \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ_{900} = -11\,200$$

8. En étudiant la réaction d'hydrogénation de l'éthylène

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$

on a obtenu les résultats ci-après:

t	400	450	500	600	650	700
lg K_p	3,824	3,119	2,500	1,500	1,076	0,708

Les chaleurs standard de formation de C_2H_4 et C_2H_6 sont égales à 12 426 et —20 236 cal/mole respectivement.

Etablir l'équation (IX.7) et calculer ΔG°_{298} pour

$$(C_p)_{H_2} = 6{,}744 + 0{,}2774 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$
$$(C_p)_{C_2H_4} = 2{,}08 + 31{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10{,}66 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$
$$(C_p)_{C_2H_6} = 1{,}62 + 42{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 13{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Comparer les résultats avec les valeurs les plus précises des potentiels isobares standard de l'éthane (—7 860) et de l'éthylène (16 282).

Solution. Calculer les coefficients Δa, Δb, Δc et ΔH°_{298}:

$$\Delta a = 1{,}62 - (2{,}08 + 6{,}744) = -7{,}204$$
$$\Delta b = [42{,}1 - (31{,}1 + 0{,}2774)] \cdot 10^{-3} = 10{,}723 \cdot 10^{-3}$$
$$\Delta c = \{-13{,}9 - [(-10{,}66) + 0{,}1956]\} \cdot 10^{-6} = -3{,}4356 \cdot 10^{-6}$$
$$\Delta H^\circ_{298} = -20\,236 - 12\,496 = -32\,732$$

Déterminer ΔH_0°. Conformément à l'équation (II.24):

$$-32\,732 = \Delta H_0^\circ - 7{,}204 \cdot 298{,}2 + 5{,}3615 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}2^2 - 1{,}1452 \cdot 10^{-6} \cdot 298{,}2^3$$

d'où

$$\Delta H_0^\circ = -32\,732 + 2\,148 - 477 + 30 = -31\,031$$

L'équation (IX.7) prendra alors la forme:

$$\Delta G^\circ = -31\,031 + 16{,}59T \lg T - 5{,}3615 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0{,}5726 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + IT$$

Pour obtenir I, calculer à l'aide de l'équation (IX.3) les valeurs de ΔG° à toutes les températures:

T	673,2	723,2	773,2	873,2	923,2	973,2
ΔG°	−11 780	−10 320	−8 843	−5 992	−4 545	−3 152

D'après l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ on trouve:

T	673,2	723,2	773,2	873,2	923,2	973,2
I	−14,97	−15,22	−15,39	−15,39	−16,04	−16,25

Moyenne de I = −15,62

Par conséquent,

$$\Delta G^\circ = -31\,031 + 16{,}59T \lg T - 5{,}3615 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0{,}5726 + 10^{-6} \cdot T^3 - 15{,}62T$$

et

$$\Delta G_{298}^\circ = -31\,031 + 12\,242 - 477 + 15 - 4\,658 = -23\,909$$

Selon les données tabulées

$$\Delta G_{298}^\circ = -7\,860 - 16\,282 = -24\,142$$

ce qui diffère de la valeur calculée de 233 cal, c'est-à-dire de 1 %.

9. La relation entre la constante d'équilibre et la température pour la réaction d'hydratation de l'éthylène

$$C_2H_4 + H_2O(v) = C_2H_5OH(g)$$

est exprimée par les données tirées de cinq ouvrages

T	653	418	448	473	498	523
$-\lg K$	2,971	1,168	1,444	1,783	1,971	2,174

T	448	473	498	523	548
$-\lg K$	1,533	1,765	2,007	2,202	2,417

T	423	593	623	651
$-\lg K$	1,310	2,728	2,827	2,900

1. Etablir l'équation (IX.7), si

$$(C_p)^g_{C_2H_5OH} = 2{,}16 + 49{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot T - 15{,}53 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)^g_{C_2H_4} = 2{,}08 + 31{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10{,}66 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)^v_{H_2O} = 7{,}55 + 1{,}3523 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}8658 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Pour le calcul se servir de l'équation (IX.8).

2. Trouver ΔH°_{298}.

Solution. 1. A partir des données figurant dans l'énoncé calculer

$$\Delta a = 2{,}16 - (2{,}08 + 7{,}55) = -7{,}47$$

$$\Delta b = [49{,}7 - (31{,}1 + 1{,}3523)] \cdot 10^{-3} = 17{,}2477 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = \{-15{,}53 - [(-10{,}66) + 0{,}8658]\} \cdot 10^{-6} = -5{,}7358 \cdot 10^{-6}$$

L'équation (IX.8) prendra alors la forme:

$$\Sigma = -4{,}576 \lg K + 2{,}303\,(-7{,}47) \lg T + \frac{1}{2}\,17{,}2477 \cdot 10^{-3} \cdot T + \\ + \frac{1}{6}\,(-5{,}7358) \cdot 10^{-6} \cdot T^2 = \frac{\Delta H^\circ_0}{T} + I$$

ou

$$-4{,}576 \lg K - 17{,}203 \lg T + 8{,}6238 \cdot 10^{-3} \cdot T - \\ - 0{,}95597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 = \frac{\Delta H^\circ_0}{T} + I$$

En vertu de la dernière équation on aura:

$1/T$	0,001531	0,002392	0,002232	0,002114	0,002008
Σ	−29,61	−36,31	−35,33	−33,99	−33,34
$1/T$	0,001912	0,002232	0,002114	0,002008	0,001912
Σ	−32,57	−34,92	−34,07	−33,16	−32,44
$1/T$	0,001825	0,002364	0,001686	0,001605	0,001536
Σ	−31,62	−35,71	−30,45	−30,14	−29,92

En partant de ces données, on construit le diagramme $\Sigma = \varphi\,(T^{-1})$ (fig. 59) suivant lequel on obtient:

$$\Delta H^\circ_0 = \frac{5{,}9 \cdot 10^3}{0{,}75} = -7\,870 \quad \text{et} \quad I = -17{,}5$$

alors

$$\Delta G^\circ = -7\,870 + 7{,}47T \ln T - 8{,}6238 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0{,}956 \cdot 10^{-6} T^3 - 17{,}5T$$

2. Calculer ΔH°_{298}. Etant donné que

$$\Delta H^\circ = -7\,870 - 7{,}47T + 8{,}6238 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 1{,}912 \cdot 10^{-6} T^3$$

alors

$$\Delta H^\circ_{298} = -7\,870 - 7{,}47 \cdot 298{,}2 + 8{,}6238 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}2^2 - \\ - 1{,}912 \cdot 10^{-6} \cdot 298{,}2^3 = -9\,382$$

10. On a établi que pour le circuit électrochimique où se déroule la réaction

$$Pb + H_2S = PbS + H_2$$

la relation entre la f.é.m. et la température est exprimée par

$$E = 0{,}28501 - 0{,}3325 \cdot 10^{-3}\,(t - 25) + 6{,}15 \cdot 10^{-6}\,(t - 25)^2$$

Lors de la réduction de PbS par l'hydrogène, on a obtenu les résultats ci-après:

t	806	896	998
$1/K$	0,039	0,082	0,176

1. Déterminer la dépendance de ΔG° par rapport à T et à ΔG°_{298}.
2. Les données expérimentales citées concordent-elles?

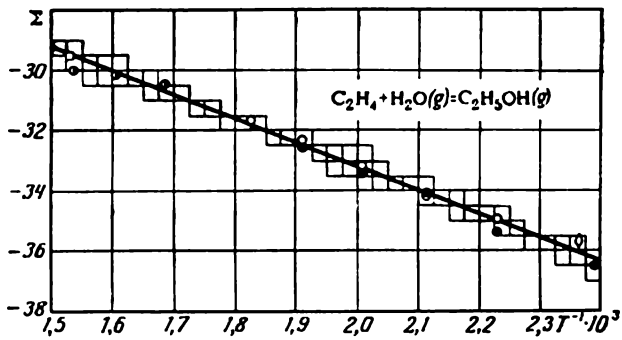


Fig. 59

Pour le calcul se servir des données de l'exemple 5 (p. 55).

Solution. 1. Conformément à l'équation (IX.8) et aux résultats trouvés au cours de la résolution de l'exemple 5:

$$I = -4{,}576 \lg K + 2{,}303 \cdot 3{,}48 \lg T + 0{,}775 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{19\,990}{T}$$

Pour $T = 1\,079$ ($t = 806$)

$$I = -4{,}576 \lg \frac{1}{0{,}039} + 8{,}014 \lg 1\,079 + 0{,}775 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,079 +$$

$$+ \frac{19\,990}{1\,079} = -6{,}446 + 24{,}307 + 0{,}8362 + 18{,}526 = 37{,}22$$

Pour $T = 1\,169$ ($t = 896$)

$$I = -4{,}576 \lg \frac{1}{0{,}082} + 8{,}014 \lg 1\,169 + 0{,}775 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,169 +$$

$$+ \frac{19\,990}{1\,169} = 37{,}62$$

Pour $T = 1\,271$ ($t = 998$)

$$I = -4{,}576 \lg \frac{1}{0{,}176} + 8{,}014 \lg 1\,271 + 0{,}775 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,271 + \\ + \frac{19\,990}{1\,271} = 38{,}14$$

Moyenne de $I = 37{,}66$.
Par conséquent,

$$\Delta G^\circ = -19\,990 - 8{,}014T \lg T - 0{,}775 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 37{,}66T$$

2. Calculer ΔG°_{298} pour la réaction de H_2S avec le plomb cristallisé. Pour y parvenir, déterminer d'après l'équation déduite $\Delta G^\circ_{600,5}$ (car à $T = 600{,}5$ le plomb cristallisé est en équilibre avec le plomb liquide):

$$\Delta G^\circ_{600,5} = -19\,990 - 8{,}014 \cdot 600{,}5 \cdot 2{,}77851 - \\ - 0{,}775 \cdot 10^{-3} \cdot 600{,}5^2 + 37{,}66 \cdot 600{,}5 = -11\,030$$

En partant de la valeur de $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ pour la réaction du sulfure d'hydrogène avec le plomb solide (cf. l'exemple 5, p. 55)

$$\Delta H^\circ = -19\,040 + 4{,}56T - 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \cdot$$

on obtient pour cette réaction

$$\Delta G^\circ = -19\,040 - 10{,}502T \lg T + 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + I'T$$

On définit la constante d'intégration I' en substituant $\Delta G^\circ_{600,5} = -11\,030$:

$$-11\,030 = -19\,040 - 10{,}502 \cdot 600{,}5 + 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot 600{,}5^2 + 600{,}5I'$$

d'où

$$I' = 23{,}68$$

Donc,

$$\Delta G^\circ = -19\,040 - 10{,}502T \lg T + 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 23{,}68T$$

et

$$\Delta G^\circ_{298} = -19\,040 - 10{,}502 \cdot 298{,}2 \cdot 2{,}47451 + \\ + 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}2^2 + 23{,}68 \cdot 298{,}2 = -15\,090$$

A l'aide de l'équation (IX.9) on trouve:

$$\Delta G^\circ_{298} = -23{,}066 \cdot 2 \cdot 0{,}28501 = -13\,150$$

Le résultat du calcul mentionne que les données des deux études coïncident d'une manière suffisamment bonne.

11. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction

$$C + CO_2 = 2CO \qquad (I)$$

à $T = 400$, 800 et 1 200, si ΔG° pour les réactions

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO \qquad \text{(II)}$$

et

$$C + O_2 = CO_2 \qquad \text{(III)}$$

ont les valeurs suivantes:

T	400	800	1 200
ΔG°_{II}	−35 007	−43 677	−52 153
ΔG°_{III}	−94 325	−94 539	−94 661

Solution. Etant donné que

$$(I) = 2(II) - (III)$$

alors

$$\Delta G^\circ_I = 2 \cdot \Delta G^\circ_{II} - \Delta G^\circ_{III} \quad \text{et} \quad (K_p)_I = \frac{(K_p)^\circ_{II}}{(K_p)_{III}}$$

Les résultats sont présentés ci-dessous:

T	400	800	1 200
ΔG°_I	+24 311	+7 185	−9 645
$(K_p)_I$	$5{,}192 \cdot 10^{-14}$	$1{,}088 \cdot 10^{-2}$	57,13

12. Pour le calcul de ΔG° des réactions de formation du chlorure de plomb à partir du plomb solide, on a déduit l'équation

$$\Delta G^\circ = 85\,204 - 8{,}283T \ln T + 3{,}612 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2{,}98 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 24{,}01T$$

et à partir du plomb liquide, l'équation

$$\Delta G^\circ = 83\,072 - 9{,}353T \ln T + 1{,}412 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 5{,}85 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 51{,}2T$$

Etablir l'équation $\lg K = \varphi(T)$ pour la réaction

$$Pb(l) \rightarrow Pb(c)$$

Solution. En soustrayant la première équation de la deuxième on obtient:

$$\Delta G^\circ = -2\,132 - 1{,}070T \ln T - 2{,}200 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 8{,}83 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 27{,}19T$$

ou bien conformément à l'équation (IX.3)

$$\lg K = \frac{466}{T} - 0{,}539 \lg T - 0{,}481 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1{,}93 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 5{,}943$$

Problèmes

1. Trouver la valeur approchée de l'effet thermique de réaction

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

si l'on sait que la constante d'équilibre de cette réaction à $T = 1\,100°$ diminue de 0,32 % environ pour 1°. Estimer l'exactitude

du calcul, si à $T = 1\,100$ les chaleurs de formation de l'oxyde de carbone, de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone sont égales à —26 909, —59 384 et —94 634 cal/mole respectivement.

2. En étudiant l'équilibre de déshydrogénation de l'alcool

$$2C_2H_5OH(g) = CH_3COOC_2H_5(g) + 2H_2$$

dans l'intervalle de 181 à 202 °C, on a établi l'équation approchée

$$\lg K_p = -\frac{2\,100}{T} + 4{,}66$$

Déterminer la chaleur standard de formation de l'éther, la chaleur standard de formation de l'alcool étant de —56 510 cal/mole.

3. En étudiant l'équilibre

$$Sb_2S_3 + 3CO = 2Sb + 3COS$$

on a obtenu les données suivantes:

T	1 093	1 195	1 297
K_p	0,01205	0,0150	0,0208

1. Etablir graphiquement l'équation (IX.2).
2. Déterminer la température à laquelle $K_p = 0{,}03$.

4. En étudiant l'équilibre

$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S$$

on a réussi à trouver les valeurs suivantes des constantes d'équilibre:

t	294	362
K_p	1,14	1,67

Déterminer graphiquement $\Delta H°$ dans l'intervalle de températures mentionné.

5. La pression de dissociation du carbonate de calcium est de 626 mm Hg à $t_1 = 892$ et de 775 mm Hg à $t_2 = 910$.

Calculer la chaleur de réaction

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

et comparer [à $t = (t_1 + t_2)/2$] avec le calcul fait d'après l'équation déduite au cours de la résolution du problème 7 (p. 57).

Le résultat de cette comparaison de quoi témoigne-t-il?

6. En étudiant la dissociation de divers sulfures, on a proposé de calculer la pression de dissociation pour la réaction

$$2FeS = 2Fe + S_2\,(g)$$

d'après l'équation

$$\lg p_{S_2} = -\frac{14\,330}{T} + 5{,}8$$

et pour la réaction

$$2SnS = 2Sn + S_2(g)$$

d'après l'équation

$$\lg p_{S_2} = -\frac{15\,430}{T} + 8{,}1$$

Quelle quantité de sulfure d'étain faudrait-il obtenir à partir de l'étain et du soufre pour décomposer 1 kg de sulfure de fer ? Admettre les pertes de chaleur égales à 30 %.

7. En étudiant l'hydrogénation du toluène

$$C_6H_5CH_3(g) + 3H_2 = C_6H_{11}CH_3(g)$$

on a établi que

$$(K_p)_{555} = 0{,}646$$

Calculer $\lg (K_p)_{505.8}$ et comparer avec la valeur expérimentale égale à 1,312. Les chaleurs standard de formation des toluène et méthylcyclohexane gazeux sont 11 950 et —36 990 cal/mole.

8. Pour la réaction d'isomérisation

$$n\text{-}C_4H_{10} = iso\text{-}C_4H_{10}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -1\,640 \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ_{298} = -542$$

Calculer K_p à $t = 150$ et comparer avec la valeur 1,7 trouvée à partir des données expérimentales.

9. Pour le calcul de ΔG° de formation des hydrocarbures acétyléniques on a établi l'équation linéaire approchée (IX.4)

$$\Delta G^\circ = 70\,425 - 8\,633n + 26{,}09nT - 67{,}5T$$

où n est le nombre d'atomes de carbone.

Trouver $\lg (K_p)_{1\,000}$ pour la réaction

$$2C + H_2 = C_2H_2$$

Comparer le résultat avec la valeur égale à —8,993 cal/mole.

10. En se servant des valeurs suivantes de ΔG° pour les liaisons C=C et C—H

$$\Delta G^\circ_{C=C} = 28\,024 + 2{,}75T \ln T - 1{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0{,}80 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 24{,}86T$$

$$\Delta G^\circ_{C-H} = -3\,344{,}5 + 2{,}97T \ln T - 2{,}25 \cdot 10^{-3} \times$$
$$\times T^2 + 0{,}188 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 13{,}68T$$

calculer $\Delta G^\circ_{1\,000}$ pour la réaction

$$2C + 2H_2 = C_2H_4$$

et comparer avec la valeur la plus exacte égale à 28 249 cal/mole.

11. Déterminer $(K_p)_{500}$ pour la réaction

$$C_4H_8(g) + H_2O(v) = C_4H_9OH(g)$$

si à $T = 500$

$$(\Delta H^\circ_{form})^{v}_{H_2O} \approx -52{,}3$$

et

$$\Delta G^\circ_{C-C} = 9{,}2\,; \quad \Delta G^\circ_{C=C} = 21{,}2\,; \quad \Delta G^\circ_{C-H} = -1{,}2$$

$$\text{et } \Delta G^\circ_{C-OH} = 30{,}1 \text{ kcal /mole}$$

12. Déduire l'équation (IX.6) pour la réaction

$$CH_4 = C + 2H_2$$

lorsque

$$\lg (K_p)_{1\,000} = 0{,}988\,; \quad \Delta H^\circ_{500} = 19\,302$$

et

$$(C_p)_C = -2{,}01 + 134{,}9 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6{,}39 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)_{H_2} = 6{,}744 + 2{,}774 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)_{CH_4} = 4{,}4 + 154{,}245 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2{,}686 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

A l'aide de l'équation déduite calculer $\lg (K_p)_{500}$ et comparer avec les valeurs égales à —3,31 à —3,50.

13. Pour la réaction d'hydrogénation du benzène en cyclohexane

$$C_6H_6(g) + 3H_2 = C_6H_{12}(g)$$

sous $p = 1$ dans l'intervalle de 223 à 276 °C, on a déduit l'équation

$$\lg K_p = \frac{9\,590}{T} - 9{,}9194 \lg T + 0{,}002285T + 8{,}565$$

Etablir l'équation $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ et calculer ΔH°_{298}. Comparer les résultats du calcul de l'effet thermique standard à partir des données d'équilibre et des chaleurs de formation. Les chaleurs standard de formation des benzène et cyclohexane gazeux sont égales à 19 820 et —29 430 cal/mole respectivement.

14. Pour la réaction

$$Na_2CO_3 + C + H_2O = 2NaOH + 2CO$$

$$(K_p)_{1\,300} = 1{,}94 \quad \text{et} \quad \Delta H^\circ_{298} = 78\,385$$

Calculer $(K_p)_{1\,500}$ pour le cas où les enthalpies des réactifs sont égales à

Corps	Na_2CO_3	C	H_2O	NaOH	CO
$H^\circ_{298} - H^\circ_0$	4 603	166	2 812	2 534	3 942
$H^\circ_{1\,400} - H^\circ_0$	55 579	5 074	23 379	25 400	12 357

15. On donne ci-dessous les valeurs des constantes d'équilibre de l'hydrogénation du benzène

$$C_6H_6(g) + 3H_2 = C_6H_{12}(g)$$

dans l'intervalle de 230 à 280 °C:

T	503	523	530	534	541	548	553
$\lg K_p$	2,013	1,101	0,865	0,757	0,550	0,218	0,210

A l'aide de l'équation (IX.8) déduire l'équation (IX.6) et l'équation (IX.7) et calculer ΔH°_{298}, si

$$(C_p)^g_{C_6H_6} = -5{,}04 + 95{,}63 \cdot 10^{-3} \cdot T - 40{,}60 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)^g_{H_2} = 6{,}774 + 0{,}2774 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)^g_{C_6H_{12}} = -7{,}701 + 125{,}675 \cdot 10^{-3} \cdot T - 41{,}584 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

La valeur la plus exacte de $\Delta H^\circ_{298} = -49\,250$.

16. La relation entre la f.é.m. et la température pour la pile où se déroule la réaction

$$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$$

est exprimée par

$$E = 1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15) - 0{,}0000057\,(t - 15)^2$$

Déterminer l'effet thermique lors du fonctionnement de la pile pour $t = 25$.

17. Pour les réactions

$$2Ag + H_2S(g) = \alpha\text{-}Ag_2S + H_2 \qquad (I)$$

$$2Cu + H_2S(g) = \alpha\text{-}Cu_2S + H_2 \qquad (II)$$

se déroulant dans la pile galvanique

$$E = 0{,}03615 - 0{,}0815 \cdot 10^{-3}\,(t - 25) + 0{,}05 \cdot 10^{-6}\,(t - 25)^2 \qquad (I)$$

$$E = 0{,}24666 - 0{,}1695 \cdot 10^{-3}\,(t - 25) - 0{,}25 \cdot 10^{-6}\,(t - 25)^2 \qquad (II)$$

Déterminer ΔH°_{298} pour les réactions

$$2Ag + S\ (\text{orthorhomb.}) = \alpha\text{-}Ag_2S \qquad (III)$$

et

$$2Cu + S\ (\text{orthorhomb.}) = \alpha\text{-}Cu_2S \qquad (IV)$$

si la chaleur standard de formation du sulfure d'hydrogène est égale à $-4\,800$ cal/mole.

Comparer le résultat avec les valeurs trouvées par moyen thermochimique : $(\Delta H^\circ_{298})_{III} = -7\,560 \pm 360$ et $(\Delta H^\circ_{298})_{IV} = -19\,300 \pm 500$.

18. De quelle manière la température influence-t-elle l'équilibre de la réaction

$$C_4H_{10} = iso\text{-}C_4H_{10}$$

si les variations du potentiel isobare standard sont égales à

$$(\Delta G^\circ_{C_4H_{10}})_{800} = 44\,550\,; \quad (\Delta G^\circ_{C_4H_{10}})_{1\,000} = 64\,710\,;$$

$$(\Delta G^\circ_{iso\text{-}C_4H_{10}})_{800} = 45\,820\,;$$

$$(\Delta G^\circ_{iso\text{-}C_4H_{10}})_{1\,000} = 66\,790$$

Déterminer la valeur approchée de ΔH°_{900} et comparer avec la valeur exacte, si à $T = 900$ les chaleurs de formation du butane et de l'isobutane sont égales à —36 540 et —38 100 cal/mole respectivement.

19. Pour le calcul de la constante d'équilibre de la réaction

$$2C + 2H_2 = C_2H_4 \qquad \text{(I)}$$

on a établi l'équation

$$\lg K_p = -\frac{2\,413}{T} - 5{,}589 \lg T + 1{,}025 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}175 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 13{,}04$$

et pour la réaction

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6 \qquad \text{(II)}$$

l'équation

$$\lg K_p = \frac{6\,366}{T} - 2{,}961 \lg T + 0{,}7668 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}1764 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2{,}344$$

Déduire l'équation $\lg K_p = \varphi(T)$ pour la réaction

$$2C + 3H_2 = C_2H_6 \qquad \text{(III)}$$

et calculer $\Delta G^\circ_{1\,000}$.

20. Pour le calcul de l'équilibre de la réaction

$$Sb_2O_3(c) + 3CO = 2Sb(l) + 3CO_2$$

on a établi l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ = -33\,461 + 34{,}286T \lg T - 11{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 0{,}96 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 88{,}65T$$

Pour les réactions de formation de l'oxyde et du dioxyde de carbone à partir des corps simples

$$(\Delta G^\circ_{700})_{CO} = -41\,526\,; \quad (\Delta G^\circ_{1\,000})_{CO} = -47\,942$$
$$(\Delta G^\circ_{700})_{CO_2} = -94\,497\,;$$
$$(\Delta G^\circ_{1\,000})_{CO_2} = -94\,610$$

Trouver ΔG°_{700} et $\Delta G^\circ_{1\,000}$ pour la réaction

$$Sb_2O_3(c) = 2Sb(l) + \frac{3}{2} O_2$$

2. Calcul de K et ΔG° d'après les données thermiques

Pour les réactions dans les *systèmes condensés*, l'équation (IX.7) prend la forme :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^c_0 - \frac{1}{2} \Delta b^c T^2 - \frac{1}{6} \Delta c^c T^3 \qquad \text{(IX.10)}$$

ou

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p^\circ \, dT \qquad \text{(IX.11)}$$

Les valeurs de $\int_0^T dT/T^2 \int_0^T C_p \, dT$ pour un grand nombre de corps aux diverses températures peuvent être tirées des tables de référence.

Pour les réactions *homogènes* et les réactions *hétérogènes en phase gazeuse*, on met en jeu les *équations de Nernst*:

exacte

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4{,}576T} + \frac{(\Delta C_p)_{\text{const}}}{1{,}987} \lg T + \frac{1}{4{,}576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Delta C_p)_{\varphi(T)} \, dT + \Delta j \qquad \text{(IX.12)}$$

où $(C_p)_{\text{const}}$ est le terme C_p ne dépendant pas de la température (pour les corps cristallisés il est nul); $(C_p)_{\varphi(T)}$, la fonction de température de la capacité thermique (le terme contenant ces grandeurs peut être trouvé à l'aide des tables des fonctions d'Einstein (*Appendice III*); j, la constante chimique réelle de chaque réactif (pour les corps cristallisés elle est nulle);

et approchées:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4{,}576T} + 1{,}75 \Delta n \lg T + \frac{\Delta b}{9{,}15} T + \Delta i \qquad \text{(IX.13)}$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4{,}576T} + 1{,}75 \Delta n \lg T + \Delta i \qquad \text{(IX.14)}$$

Les équations (IX.13) et (IX.14) comportent les constantes chimiques conventionnelles i; la première se fonde sur l'admission

$$\Delta C_p = 3{,}5 \Delta n + \Delta b T$$

où Δn est le changement de nombre de moles lors de la réaction, tandis que la deuxième suppose que

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_{298}^\circ \quad \text{et} \quad \Delta C_p = \text{const}$$

Les entropies standard des corps requises pour le calcul de l'équilibre peuvent être déterminées par les procédés suivants.

1. S'appuyer sur la relation entre la température et la capacité thermique et sur les valeurs des chaleurs de transition de phase et mettre en jeu l'équation

$$S_T = \sum \int \frac{C_p \, dT}{T} + \sum \frac{\Delta H_{\text{tr.ph.}}}{T} \qquad \text{(IX.15)}$$

de plus, les intégrales sont prises graphiquement, tandis que la partie de la première intégrale, englobant l'intervalle de température dans les limites de 0 °K à la température au-dessous de laquelle il n'y a pas de données disponibles sur la dépendance de C_p vis-à-vis de T, est définie par interpolation ou par moyens spéciaux. La valeur obtenue pour les corps gazeux est convertie par rapport à l'état standard à l'aide des équations (III.10) et (IV.2). Si l'entropie standard S°_{298} est connue, la valeur de S°_T peut être trouvée en fonction de la relation entre C_p et T ou entre H et T.

2. Mettre en jeu les données spectroscopiques (pour les corps en état de gaz parfait sous $p = 1$) au moyen de l'équation

$$S^\circ_T = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T + R \ln \sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT} + \\ + \frac{R}{kT} \frac{\sum \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e_i^{-\varepsilon_i/kT}} - 2{,}313 \qquad \text{(IX.16)}$$

3. Faire appel aux constantes moléculaires (pour les corps en état de gaz parfait sous $p = 1$):

pour les molécules linéaires d'après l'équation

$$S^\circ_T = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{7}{2} R \ln T + R \ln I - R \ln \sigma^* + \\ + R \sum_1^m \left[\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right) \right] + 175{,}353 \qquad \text{(IX.17)}$$

pour les molécules non linéaires d'après l'équation

$$S^\circ_T = \frac{3}{2} R \ln M + 4R \ln T + \frac{1}{2} R \ln (I_A \cdot I_B \cdot I_C) - \\ - R \ln \sigma^* + R \sum_1^m \left[\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right) \right] + 265{,}329 \qquad \text{(IX.18)}$$

où I_A, I_B, I_C sont les moments d'inertie principaux; σ^*, le nombre de symétrie; m pour les molécules linéaires est égal à $3n = 5$ et pour les molécules non linéaires, à $3n - 6$ (n est le nombre d'atomes dans la molécule).

Les termes comportant $\sum \varphi$, (Θ/T) peuvent être déterminés immédiatement en se référant aux tables des fonctions d'Einstein, qui fournissent les valeurs des grandeurs respectives par un degré de liberté (*Appendice III*).

4. Se servir de la valeur connue de ΔS° de la réaction, dans laquelle est engagé le corps étudié, et des entropies de tous les autres corps (par exemple, faire intervenir le coefficient de température de la f.é.m.).

5. Partir des données relatives aux rayons restants.
6. Mettre en jeu les diverses méthodes empiriques.

Ayant déterminé par tel ou tel procédé ΔS°_T de la réaction et connaissant la valeur de ΔH°_T, il est possible de calculer ΔG° d'après l'équation (III.22a):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad \text{(IX.19)}$$

Cette dernière expression permet de calculer les constantes d'intégration des équations $\lg K = \varphi(T)$ et $\Delta G^\circ = \varphi(T)$.

Pour les calculs on peut également se servir de la relation obtenue par combinaison des équations (IX.19) et (IX.9).

Si l'on utilise les entropies standard S°_{298} et l'effet thermique ΔH°_{298}, la variation du potentiel isobare standard à des températures bien plus hautes est décrite par

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} - T\int_{298}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}dT + \int_{298}^{T}\Delta C_p\,dT =$$

$$= \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} - T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Delta C_p\,dT \qquad \text{(IX.20)}$$

le dernier terme du deuxième membre de cette équation est calculé d'après la dépendance $\Delta C_p = \varphi(T)$. Si elle est exprimée par la série entière (II.23), il sera rationnel, pour simplifier le calcul, de mettre en jeu la *méthode de Temkine et Schwartzmann* en introduisant les constantes

$$M^0 = \ln\frac{T}{298{,}2} - 1 + \frac{298{,}2}{T}$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298{,}2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298{,}2^n}{n}$$

(où $n = 1$, 2 et -2), l'équation (IX.20) peut être alors mise sous la forme:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} - (M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + M_{-2}\Delta c')\,T \qquad \text{(IX.21)}$$

Les valeurs de M_0, M_1, M_2, M_{-2} sont groupées dans l'*Appendice X*.

Pour conclure, notons qu'aux cas où pour tous les réactifs les valeurs de $(G^\circ - H^\circ_0)/T$ sont connues (elles sont déterminées à partir des données spectroscopiques), ainsi que les valeurs de ΔH°_0, le calcul est fait d'après l'équation

$$\lg K_p = -\frac{1}{4{,}576}\left[\Delta\left(\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T}\right) + \frac{\Delta H^\circ_0}{T}\right] \qquad \text{(IX.22)}$$

Les valeurs de ΔH°_0 et $(G^\circ - H^\circ_0)/T$ pour nombre de corps figurent dans l'*Appendice XI*.

Exemples

1. En faisant appel aux données citées dans le *Tableau 14*, calculer ΔG°_{298} et construire les courbes ΔH°, $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ pour la réaction

$$Si + C\ (graphite) = SiC$$

pour $\Delta H^\circ_{298} = -26\,700$.

Tableau 14

T	Si		C (graphite)		$\frac{1}{2}$ SiC	
	$\int_0^T C_p dT$	$T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p dT$	$\int_0^T C_p dT$	$T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p dT$	$\int_0^T C_p dT$	$T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p dT$
50	6,10	2,06	1,85	0,61	0,66	0,22
100	60,9	26,1	14,5	6,94	13,2	3,9
150	172	91,6	44,2	23,3	56,6	20,4
200	330	202	93,8	52,6	135	57,0
250	528	357	165	97,0	248	117
280	663	471	218	131	332	166
290	711	512	238	144	363	184
300	759	555	258	158	396	203

Solution. Par interpolation suivant les données citées ci-dessus, on trouve:

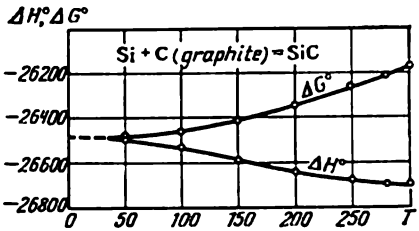


Fig. 60

$$\Delta H^\circ_0 = \Delta H^\circ_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p\, dT =$$

$$= -26\,700 - (2 \cdot 389 - 749 - 254) = -26\,485$$

Ensuite, à l'aide de l'équation (IX.11), on calcule:

$$\Delta G^\circ_{298} = -26\,485 - (2 \cdot 199 - 546 - 155) = -26\,182$$

En effectuant, à partir des valeurs tabulées, le même calcul à des autres températures, on obtient la dépendance de ΔH° et ΔG° vis-à-vis de T (fig. 60).

2. Calculer, au moyen des équations (IX.12), (IX.13) et (IX.14), l'équilibre de la réaction

$$H_2O\ (v) = H_2 + \frac{1}{2} O_2$$

à $T = 1\,000$, $1\,500$, $2\,000$, $2\,500$ et $3\,000$ en tenant compte des données figurant dans le *Tableau 15*.

L'effet thermique de réaction à $t = 25$ est égal à 57 798 cal/mole.

Tableau 15

Corps	j	i	Θ	C_p
H_2	−3,357	1,6	6 130	$6{,}62+0{,}81\cdot10^{-3}\cdot T$
O_2	0,533	2,8	2 224	$6{,}26+2{,}746\cdot10^{-3}\cdot T-0{,}770\cdot10^{-6}\cdot T^2$
H_2O	−1,775	3,6	2 290, 5 730 5 510	$8{,}22+0{,}15\cdot10^{-3}\cdot T+1{,}34\cdot10^{-6}\cdot T^2$

Solution. 1. La valeur de ΔH_0° est calculée d'après l'équation (II.24). Puisque T est basse, les valeurs de Θ/T sont très grandes et il est possible de négliger le dernier terme de l'équation (II.14), l'équation $\Delta H = \varphi(T)$ prendra alors la forme:

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_0^\circ + 298{,}2\Delta C_p$$

ou

$$57\,798 = \Delta H_0^\circ + 298{,}2\,(6{,}96 + 0{,}5\cdot 6{,}96 - 7{,}95)$$

d'où

$$\Delta H_0^\circ = 57\,056$$

Le deuxième terme de l'équation (IX.12) est égal à $1{,}253 \lg T$. Le troisième terme comportant la somme algébrique des intégrales

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p)_{\varphi(T)}\, dT$$

est calculé à partir des données figurant dans l'*Appendice III*. Le dernier terme de l'équation

$$\Delta j = [(-3{,}357) + 0{,}5\cdot 0{,}533] - (-1{,}775) = -1{,}315$$

De cette façon, pour la dissociation de la vapeur d'eau l'équation (IX.12) prendra la forme:

$$\lg K_p = -\frac{12\,470}{T} + 1{,}253 \lg T + \frac{1}{4{,}576}\left\{\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \varphi\left(\frac{6\,130}{T}\right) dT + \right.$$

$$+ \frac{1}{2}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \varphi\left(\frac{2\,224}{T}\right) dT - \left[\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \varphi\left(\frac{2\,290}{T}\right) dT + \right.$$

$$\left.\left. + \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \varphi\left(\frac{5\,370}{T}\right) dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \varphi\left(\frac{5\,510}{T}\right) dT\right]\right\} - 1{,}315 \qquad \text{(a)}$$

Les valeurs des intégrales sont déterminées en se référant à l'*Appendice III*. Ainsi donc, à $T = 1\,000$

$$\left(\frac{\Theta}{T}\right)_{O_2} = 2{,}224$$

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2\,224}{T}\right) dT = 0{,}228$$

2. Les expressions $(C_p)_i = \varphi(T)$ sont réduites à

$$C_p = 3{,}5 + bT$$

Pour le calcul correctif, on choisit $T = 1\,000$; on obtient alors:

$$b = \frac{(C_p)_{1\,000} - 3{,}5}{1\,000}$$

Ayant calculé b pour H_2, O_2 et H_2O (v), on trouve:

$$(C_p)_{H_2} = 3{,}5 + 3{,}93 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_p)_{O_2} = 3{,}5 + 4{,}74 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$(C_p)^{v}_{H_2O} = 3{,}5 + 6{,}21 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Alors d'après l'équation $\Delta H^\circ = \varphi(T)$:

$$\Delta H^\circ_0 = 57\,798 - 3{,}5 \cdot 0{,}5 \cdot 298{,}2 - 0{,}5\,(3{,}93 + 0{,}5 \cdot 4{,}74 - 6{,}21) \times$$
$$\times 10^{-3} \cdot 298{,}2^2 = 57\,272$$

Conformément aux données imposées dans l'énoncé, l'équation (IX.13) a pour expression

$$\lg K_p = -\frac{12\,519}{T} + 0{,}875 \lg T + 0{,}009836 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}6 \qquad \text{(b)}$$

3. L'équation (IX.14) sera mise sous la forme:

$$\lg K_p = -\frac{12\,631}{T} + 0{,}875 \lg T - 0{,}6 \qquad \text{(c)}$$

Les résultats du calcul à l'aide des équations déduites sont mentionnés ci-dessous:

T	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000
$-\lg K_p$					
d'après l'équation (a)	10,05	5,72	3,53	2,24	1,34
d'après l'équation (b)	10,50	6,18	3,99	2,66	1,76
d'après l'équation (c)	10,61	6,24	4,03	2,68	1,77
d'après l'équation (c')	10,13	5,76	3,55	2,20	1,29
d'après les données expérimentales	10,06	5,73	3,52	2,21	1,31

Dans la cinquième ligne on indique les données obtenues au moyen de l'équation (c) à $\Delta i = -0{,}12$. Dans la dernière ligne figurent les valeurs les plus exactes dont la comparaison donne l'erreur moyenne:

0,9 % en vertu de l'équation (a); 15,5 %, de l'équation (b) et 17 %, de l'équation (c). La substitution dans l'équation (c) de $\Delta i = -0{,}6$ par $-0{,}12$ [équation (c')] fournit de bons résultats (l'erreur moyenne diminue jusqu'à 0,8 %).

3. Calculer l'entropie standard du 2,2-diméthylbutane liquide et gazeux suivant la relation entre la capacité thermique et la température et à partir des chaleurs et des températures de transition de phase (cf. *Tableau 16*).

Tableau 16

T	C_p	T	C_p	T	C_p	T	C_p
20	3,08	100	18,67	160	32,67	230	39,49
30	6,28	110	20,24	170	33,01	240	40,25
40	8,69	120	21,83	174,16 [e]	138,5 [f]	250	41,05
50	10,67	126,81 [a]	1289,2 [b]	180	36,08	260	41,91
60	12,41	130	30,36	190	36,72	270	42,81
70	13,95	140	31,18	200	37,35	280	43,73
80	15,49	140,88 [c]	67,7 [d]	210	37,99	290	44,67
90	17,09	150	32,35	220	38,71		

[a] T_{trans}^{III-II} [c] T_{trans}^{II-I} [e] T_{fus}
[b] $\Delta H_{trans}^{III-II}$ [d] ΔH_{trans}^{II-I} [f] ΔH_{fus}

La relation entre la chaleur de vaporisation et la température dans l'intervalle de 270 à 340 °K est exprimée par l'équation $\Delta H_{vap} = 10\,051 - 11{,}5T$.

Pour les calculs se servir aussi des paramètres critiques ($T_{cr} = 216{,}2$ et $p_{cr} = 30{,}67$ atm) et de la dépendance de la pression de la vapeur saturante (en mm) par rapport à la température dans l'intervalle de —80 à 120 °C Hg

$$\lg p = 6{,}75483 - \frac{1081{,}176}{229{,}343 + t}$$

Solution. En vertu de l'équation (IX.15)

$$S_{298}^{l} = \int_{0}^{20} \frac{C_p^{c,\,III}\,dT}{T} + \int_{20}^{126{,}81} \frac{C_p^{c,\,III}\,dT}{T} + \frac{1\,289{,}2}{126{,}81} + \int_{126{,}81}^{140{,}88} \frac{C_p^{c,\,II}\,dT}{T} + \frac{67{,}7}{140{,}88} + \int_{140{,}88}^{174{,}16} \frac{C_p^{c,\,I}\,dT}{T} + \frac{138{,}5}{174{,}16} + \int_{174{,}16}^{298{,}16} \frac{C_p^{l}\,dT}{T}$$

Ayant converti les valeurs de C_p en C_p/T et construit le diagramme en coordonnées $C_p/T - T$, on trouve les termes d'intégration (cf. fig. 61)

$$S^{g}_{298} = S^{l}_{298} + \frac{10\,051 - 11{,}5 \cdot 298{,}2}{298{,}2}$$

Pour obtenir $(S^{\circ}_{298})^{g}$, il convient d'introduire la correction d'écart de la vapeur de l'état de gaz parfait (sous p_{298}) et convertir en $p = 1$.

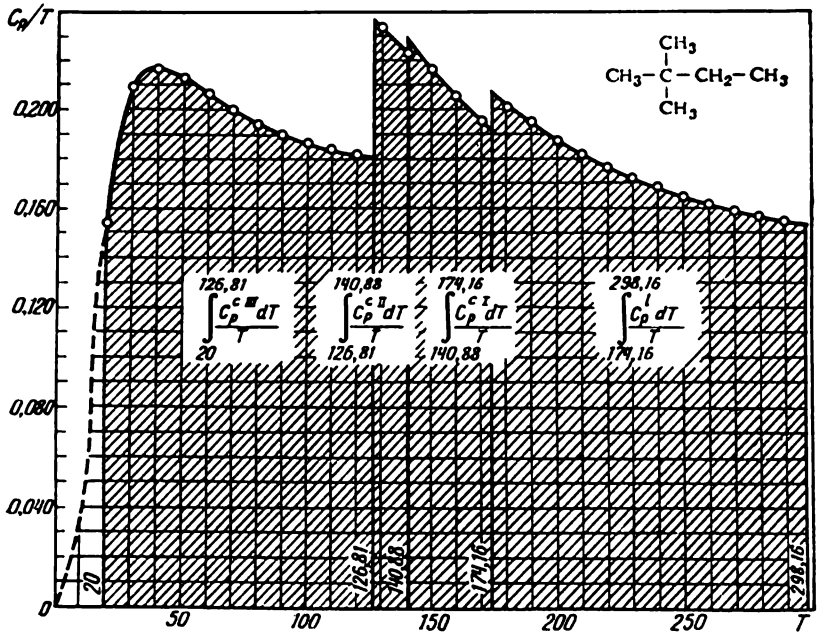


Fig. 61

Les résultats du calcul sont présentés ci-dessous:

$S^{c,\,III}_{20} - S^{c,\,III}_{0}$ [dérivation graphique (extrapolation)]	1,15
$S^{c,\,III}_{126,81} - S^{c,\,III}_{20}$ (dérivation graphique)	20,95
$\Delta S^{III\text{-}II}_{trans} = S^{c,\,III}_{126,81} - S^{c,\,II}_{126,81}$	10,17
$S^{c,\,II}_{140,88} - S^{c,\,III}_{126,81}$ (dérivation graphique)	3,23
$\Delta S^{II\text{-}I}_{trans} = S^{c,\,I}_{140,88} - S^{c,\,II}_{140,88}$	0,48
$S^{c,\,I}_{174,16} - S^{c,\,I}_{140,88}$ (dérivation graphique)	6,91
$\Delta S_{fus} = S^{l}_{174,16} - S^{c,\,I}_{174,16}$	0,80
$S^{l}_{298} - S^{l}_{174,16}$	21,36

$$\Delta S_{\text{vap}} = S^{\text{g, réel}}_{298,\ p=315,7\ \text{mm}} - S^{\text{l}}_{298} \quad \ldots \quad 22,21$$

$$S^{\text{g, parf}}_{298,\ p=315,7\ \text{mm}} - S^{\text{g, réel}}_{298,\ p=315,7\ \text{mm}} = \frac{27 \cdot 1,987 \cdot 489,4^3}{32 \cdot 298,16^3 \cdot 30,67} \quad \ldots \quad 0,24$$

$$(S^\circ_{298})^{\text{g}} - S^{\text{g, parf}}_{298,\ p=315,7\ \text{mm}} = R \ln \frac{315,7}{760} \quad \ldots \quad -1,75$$

En additionnant les premiers huit termes, on aura $S^{\text{l}}_{298} = 65,05$. La somme de tous les termes donne $(S^\circ_{298})^{\text{g}} = 85,75$.

4. Trouver l'entropie standard de l'oxyde de carbone. Pour le calcul faire appel aux données figurant dans l'exemple 6 (p. 39).

Solution. Conformément à l'équation (IX.16)

$$S^\circ_{298} = \frac{3}{2} \cdot 4,576 \lg 28,01 + \frac{5}{2} \cdot 4,576 \lg 298,2 + 4,576 \lg 113,31 +$$

$$+ \frac{1,987 \cdot 46,19 \cdot 10^{-13}}{1,380 \cdot 10^{-16} \cdot 298,2 \cdot 113,31} - 2,313 =$$

$$= 9,934 + 28,309 + 9,405 + 1,968 - 2,313 = 47,30$$

5. Calculer l'entropie standard de l'éthylène, si

$$\sqrt[3]{I_A \cdot I_B \cdot I_C} = 17,33 \cdot 10^{-40}\ \text{g}^3 \cdot \text{cm}^6; \quad \sigma^* = 4$$

et Θ = 1 186, 1 350, 1 366(2), 1 581, 1 929, 2 076, 2 333, 4 295, 4 340, 4 412, 4 461.

Solution. Le calcul est effectué d'après l'équation (IX.18) et en conformité avec les données imposées dans l'énoncé:

$$(S^\circ_{298})_{C_2H_4} = 4 \cdot 4,576 \lg 298,2 + \frac{3}{2} \cdot 4,576 \lg 28,052 +$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot 4,576 \lg (17,33 \cdot 10^{-40})^3 - 4,576 \lg 4 + S^\circ_{\text{vibr}} + 265,329 =$$

$$= 45,294 + 9,937 - 266,08 - 2,755 + S^\circ_{\text{vibr}} + 265,329 = S^\circ_{\text{vibr}} + 51,73$$

où

$$S^\circ_{\text{vibr}} = \sum_1^{12} \left[\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} - \ln (1 - e^{-\Theta/T}) \right]$$

S°_{vibr} est déterminé à l'aide des valeurs:

Θ	1 186	1 350	1 366(2)	1 581	1 929
Θ/T	3,977	4,527	4,581	5,302	6,469
$(S^\circ_{\text{vibr}})_i$ . . .	0,189	0,123	2·0,115	0,063	0,023
Θ	2 076	2 333	4 295		
Θ/T	6,962	7,825	14,404		
$(S^\circ_{\text{vibr}})_i$ . . .	0,015	0,007	0,000		

Par conséquent,

$$\sum (S^\circ_i)_{\text{vibr}} = 0,65 \quad \text{et} \quad (S^\circ_{298})_{C_2H_4} = 51,73 + 0,65 = 52,38$$

6. Déduire pour la réaction

$$6C + 3H_2 = C_6H_6(g)$$

l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ et calculer $\Delta G^\circ_{1\,000}$, si pour le benzène liquide $\Delta G^\circ_{298} = 29\,731$, la pression de vapeur saturante de benzène à $t = 25$ est égale à 94,5 mm Hg et $(\Delta H_{vap})_{C_6H_6} = 8\,040$.

Pour le calcul se reporter aux données groupées dans le *Tableau 17*.

Tableau 17

Corps	S°_{298}	$(\Delta H^\circ_{298})_{comb}$	C_p
C	1,36	—94 052	$-2{,}01 + 13{,}49 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6{,}39 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
H_2	31,23	—68 310	$6{,}744 + 2{,}774 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}1956 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
C_2H_6 (g)	41,49 *)	—780 980 *)	$-5{,}04 + 95{,}63 \cdot 10^{-3} \cdot T - 40{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

*) Se rapporte à C_6H_6 (l).

Solution. Pour le benzène gazeux

$$\Delta G^\circ_{298} = 29\,731 - RT \ln \frac{94{,}5}{760} = 30\,966$$

Déterminer la même valeur au moyen de l'équation

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - 298 \Delta S^\circ_{298}$$

D'après la loi de Hess

$$\Delta H^\circ_{298} = 6\,(-94\,052) + 3\,(-68\,310) - (-780\,980) + 8\,040 = 19\,778$$

$$(S^\circ_{298})^g_{C_6H_6} = (S^\circ_{298})^l_{C_6H_6} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{éb}} + R \ln \frac{p_1}{p_2} =$$

$$= 41{,}49 + \frac{8\,040}{298{,}2} + 4{,}576 \lg \frac{94{,}5}{760} = 64{,}31$$

et en vertu de l'équation (IX.19):

$$\Delta G^\circ_{298} = 19\,778 - 298{,}2\,(64{,}31 - 6 \cdot 1{,}36 - 3 \cdot 31{,}23) = 30\,972$$

ce qui coïncide pratiquement avec la valeur trouvée précédemment.

En partant de l'équation $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ déterminer ΔH°_0:

$$\Delta H^\circ_0 = 19\,778 + 13{,}212 \cdot 298{,}2 - 3{,}184 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}2^2 +$$
$$+ 0{,}558 \cdot 10^{-6} \cdot 298{,}2^3 = 23\,450$$

Calculer I en mettant en jeu l'équation (IX.7):

$$30\,972 = 23\,450 + 13{,}212 \cdot 298{,}2 \ln 298{,}2 -$$
$$- 3{,}184 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}2^2 + 0{,}279 \cdot 10^{-6} \cdot 298{,}2^3 + 298{,}2 I$$

d'où

$$I = -49{,}15$$

Par conséquent,

$$\Delta G^\circ = 23\,450 + 13{,}212T \ln T - 3{,}184 \cdot 10^{-3} T^2 + 0{,}279 \cdot 10^{-6} T^3 - 49{,}15T$$

d'où on tire:

$$\Delta G^\circ_{1\,000} = 62\,670$$

7. La f.é.m. de la pile fonctionnant au compte de la réaction

$$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$$

à $t = 25$ est égale à 0,6753 V. Trouver ΔG°_{298}.

Comparer le résultat avec la valeur calculée à partir des valeurs standard présentées ci-dessous:

Corps	Cd	AgCl	$CdCl_2$	Ag
ΔH°_{298}	0	−30 300	−93 100	0
S°_{298}	12,3	23,0	31,16	10,20

Solution. Conformément à l'équation (IX.9)

$$\Delta G^\circ = -23\,066 \cdot 2 \cdot 0{,}6753 = -31\,150$$

ce qui diffère de 2,2 % de la valeur de

$$\Delta G^\circ = [-93\,100 - 2(-30\,300)] - 298{,}2\,[(2 \cdot 10{,}20 + 31{,}16) - (12{,}3 + 2 \cdot 23{,}01)] = -32\,500 - 298{,}2\,(-6{,}74) = -30\,490$$

obtenue à l'aide de l'équation (IX.19).

8. En recourant aux données figurant dans l'énoncé du problème 9 (p. 252), trouver ΔG°_{473} et $(K_p)_{473}$ pour la réaction

$$C_2H_4 + H_2O(v) = C_2H_5OH(g)$$

en admettant que $\Delta C_p = (\Delta C_p)_{298} = \text{const}$, si à $T = 298$

$$(C_p)_{C_2H_4} = 10{,}41$$

$$(C_p)^v_{H_2O} = 8{,}025 \quad \text{et} \quad (C_p)^g_{C_2H_5OH} = 15{,}4$$

Solution. Etant donné que

$$(\Delta C_p)_{298} = 15{,}4 - 10{,}41 - 8{,}025 = -3{,}03$$

on aura en vertu de (IX.21):

$$\Delta G^\circ = -11\,208 + 31{,}22T - 3{,}03 M_0 T$$

En se référant à l'*Appendice X*, on trouve que pour $T = 473{,}2$

$$M_0 \approx 0{,}0919$$

De ce fait,

$$\Delta G^\circ_{473} = -11\,208 + 14\,773 + 132 = 3\,697$$

et

$$\lg (K_p)_{473} = \frac{-3\,697}{4{,}576 \cdot 473{,}2} = -1{,}708 = \bar{2}{,}293$$

$$(K_p)_{473} = 1{,}96 \cdot 10^{-2}$$

9. Estimer ΔG° de la réaction

$$C + CO_2 = 2CO$$

à $T = 400$, 800 et 1 200. Pour le calcul faire appel aux données figurant dans le *Tableau 18*.

Tableau 18

T	S°			ΔH°			C_p		
	C	CO_2	CO	C	CO_2	CO	C	CO_2	CO
298,16	1,6609	51,061	47,301	0	—94 052	—26 416	1,449	8,874	6,965
300							1,466	8,894	6,965
600							4,03	11,311	7,276
1200							5,42	13,49	8,167

Effectuer les calculs en se basant sur les admissions suivantes: 1) $\Delta C_p = 0$; 2) $\Delta C_p = (\Delta C_p)_{298}$; 3) les valeurs moyennes de ΔC_p sont égales à

$(\overline{\Delta C_p}) = \frac{1}{2}[(\Delta C_p)_{300} + (\Delta C_p)_{600}]$ . . . . dans l'intervalle de 300 à 600

$(\overline{\Delta C_p}) = \frac{1}{2}[(\Delta C_p)_{600} + (\Delta C_p)_{1\,200}]$ . . . dans l'intervalle de 600 à 1 200

$(\overline{\Delta C_p}) = \frac{1}{2}[(\Delta C_p)_{1\,200} + (\Delta C_p)_{2\,400}$ . . . dans l'intervalle de 1 200 à 2 400

En se servant des moyennes, introduire les grandeurs suivantes (prise de moyen secondaire):

$T = 300$ à 450 . . . $a_1 = (\Delta C_p)_{300}$

$T = 450$ à 550 . . . $a_2 = \frac{1}{2}(a_1 + a_3)$

$T = 550$ à 1 100 . . . $a_3 = (\overline{\Delta C_p})_{300\text{-}600}$

$T = 1\,100$ à 1 500 . . . $a_4 = \frac{1}{2}(a_3 + a_5)$

$T = 1\,500$ à 2 000 . . . $a_5 = \frac{1}{2}[a_3 + (\overline{\Delta C_p})_{600\text{-}1\,200}]$

Pour la valeur de M_0 se reporter à l'*Appendice X*.

Comparer les résultats avec les valeurs exactes de ΔG°, déterminées en vertu des résultats de la résolution de l'exemple 11 (p. 230).

Solution. 1. Pour $\Delta C_p = 0$ l'équation (IX.20) s'écrit:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

Etant donné que

$$\Delta H^\circ_{298} = 2\,(-26\,416) - (-94\,052) = 41\,220$$

et

$$\Delta S^\circ_{298} = 2 \cdot 47{,}301 - (1{,}6609 + 51{,}061) = 41{,}880$$

alors

$$\Delta G^\circ = 41\,220 - 41{,}880T \qquad \text{(a)}$$

d'où

$$\Delta G^\circ_{400} = 24\,468\,; \quad \Delta G^\circ_{800} = 7\,716 \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ_{1\,200} = -9\,036$$

2. En admettant que $\Delta C_p = (\Delta C_p)_{298}$, on peut mettre l'équation (IX 21) sous la forme:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} - M_0 \Delta a T$$

Du fait que

$$(\Delta C_p)_{298} = 2 \cdot 6{,}965 - 1{,}449 - 8{,}874 = 3{,}607$$

on aura:

$$\Delta G^\circ = 41\,220 - 41{,}880T - 3{,}607 M_0 T \qquad \text{(b)}$$

de la sorte,

$$\Delta G^\circ_{400} = 41\,220 - 41{,}880 \cdot 400 - 3{,}607 \cdot 0{,}0392 \cdot 400 = 24\,411$$

$$\Delta G^\circ_{800} = 41\,220 - 41{,}880 \cdot 800 - 3{,}607 \cdot 0{,}3597 \cdot 800 = 6\,678$$

$$\Delta G^\circ_{1\,200} = 41\,220 - 41{,}880 \cdot 1\,200 - 3{,}607 \cdot 0{,}6410 \cdot 1\,200 = -11\,811$$

3. Les valeurs prises en moyen de ΔC_p sont égales à

$$(\overline{\Delta C_p})_{300\text{-}600} = \frac{1}{2}\,[(2 \cdot 6{,}965 - 1{,}466 - 8{,}894) +$$

$$+ (2 \cdot 7{,}276 - 4{,}03 - 11{,}311)] = \frac{1}{2}\,[3{,}570 + (-0{,}789)] = 1{,}3905$$

$$(\overline{\Delta C_p})_{600\text{-}1\,200} = \frac{1}{2}\,[(2 \cdot 7{,}276 - 4{,}03 - 11{,}311) +$$

$$+ (2 \cdot 8{,}167 - 5{,}42 - 13{,}49)] = \frac{1}{2}\,[(-0{,}789) + (-2{,}576)] = -1{,}6825$$

de ce fait,

$$a_1 = 3{,}570$$

$$a_3 = 1{,}3905$$

$$a_2 = \frac{1}{2}\,(3{,}570 + 1{,}3905) = 2{,}48025$$

$$a_5 = \frac{1}{2}\,[1{,}3905 + (-1{,}6825)] = -0{,}146$$

$$a_4 = \frac{1}{2}\,[1{,}3905 + (-0{,}146)] = 0{,}62225$$

A partir des valeurs trouvées de a_i, on obtient pour l'intervalle de 300 à 450 °K :

$$\Delta G^\circ = 41\,220 - 41{,}880T - 3{,}570M_0T \qquad (c')$$

d'où

$$\Delta G^\circ_{400} = 41\,220 - 41{,}880 \cdot 400 - 3{,}570 \cdot 0{,}0392 \cdot 400 = 24\,412$$

pour l'intervalle de 550 à 1 100 °K

$$\Delta G^\circ = 41\,220 - 41{,}880T - 1{,}3905M_0T \qquad (c'')$$

d'où

$$\Delta G^\circ_{800} = 41\,220 - 41{,}880 \cdot 800 - 1{,}3905 \cdot 0{,}3597 \cdot 800 = 7\,316$$

pour l'intervalle de 1 100 à 1 500 °K

$$\Delta G^\circ = 41\,220 - 41{,}880T + 0{,}62225M_0T \qquad (c''')$$

d'où

$$\Delta G^\circ_{1\,200} = 41\,220 - 41{,}880 \cdot 1\,200 - 0{,}62225 \cdot 0{,}6410 \cdot 1\,200 = -9\,515$$

Le *Tableau 19* présente les résultats du calcul et les valeurs de ΔG° obtenues en vertu des résultats de la résolution de l'exemple 11 (p. 230).

Tableau 19

Equation	T		
	400	800	1 200
(a)	24 468	7 716	—9 036
(b)	24 411	6 678	—11 811
(c'), (c''), (c''')	24 412	7 316	—9 515
Calcul exact	24 311	7 185	—9 645

Problèmes

1. Estimer à l'aide de l'équation (IX.10) la température de transformation du soufre orthorhombique en soufre monoclinique si pour ce processus

$$\Delta H = 50{,}4 + 3{,}69 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale égale à 368,6 °K.

2. En faisant appel aux données de référence figurant dans le *Tableau 20*, calculer ΔG°_{298} pour la réaction

$$Ag + \frac{1}{2} I_2 = AgI$$

si $\Delta H^\circ_{298} = -15\,100$.

Pour le calcul mettre en jeu l'équation (IX.11).

Tableau 20

T	Ag		$\frac{1}{2}I_2$		$\frac{1}{2}AgI$	
	$\int_0^T C_p dT$	$T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p dT$	$\int_0^T C_p dT$	$T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p dT$	$\int_0^T C_p dT$	$T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p dT$
20	1,84	0,61	11	5	14	8
50	47,0	19,6	124	78	99	79
100	243	154	390	379	366	342
200	785	722	973	1 368	926	1 243
250	1 077	1 164	1 287	1 989	1 234	1 820
280	1 257	1 449	1 482	2 391	1 421	2 198
290	1 316	1 546	1 548	2 530	1 485	2 328

3. Calculer à l'aide de l'équation (IX.11) lg K_p pour la réaction

$$\frac{1}{2}N_2+\frac{1}{2}O_2=NO$$

à $T = 2\,000$ °K lorsque

$$\Delta H^\circ_{298}=21\,600\,;\quad \Theta_{N_2}=3\,350\,;\quad \Theta_{O_2}=2\,224\,;\quad \Theta_{NO}=2\,705$$

$$j_{NO}=0{,}55\,;\quad j_{N_2}=-0{,}153\,;\quad j_{O_2}=0{,}547$$

4. Calculer d'après l'équation (IX.13) lg K_p pour la réaction

$$CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2$$

dans l'intervalle de 300 à 1 500 °K (tous les 300°), si

$$\Delta H^\circ_{298}=-67\,636\,;\quad i_{CO_2}=3{,}2\,;\quad i_{CO}=3{,}5\,;\quad i_{O_2}=2{,}8$$

et à $t = 900$

$$(C_p)_{CO_2}=12{,}678\,;\quad (C_p)_{CO}=7{,}787\,;\quad (C_p)_{O_2}=8{,}212$$

Comparer les résultats avec les valeurs présentées ci-dessous:

T	300	600	900	1 200	1 500
lg K_p . . .	45,05	20,06	11,84	7,74	5,29

5. Déterminer la température à laquelle la pression de dissociation de $MgCO_3$ et $CdCO_3$ est égale à 1 atm, si les chaleurs standard de formation de $MgCO_3$, $CdCO_3$, MgO, CdO et CO_2 atteignent respectivement —266,6; —182; —146,1; —62,36 et —94,03 kcal/mole et $i_{CO_2} = 3{,}2$.

Comparer les résultats avec les valeurs expérimentales: $(T_{diss})_{MgCO_3} = 815$ et $(T_{diss})_{CdCO_3} = 617$.

6. Les chaleurs standard de formation de l'éthylène gazeux et de l'éthane sont de 12,496 et —20,236 kcal/mole respectivement; les constantes chimiques conventionnelles de C_2H_4, H_2 et C_2H_6 sont égales à 2,8; 1,6 et 2,6 respectivement. Quelle forme l'équation (IX.14) prendra-t-elle pour la réaction

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$$

D'après l'équation déduite calculer $\lg (K_p)_{773}$. Comparer les résultats avec la valeur de $(K_p)_{773} = 2{,}50$.

7. En mettant en jeu les données présentées au *Tableau 21*, calculer l'entropie standard de l'éthane.

Tableau 21

T	C_p	T	C_p	T	C_p
15	0,66	80	12,72	184,1 ***)	3 514 ****)
20	1,59	90 *)	686,90 **)	189,1	10,45
30	3,59	100	16,38	209,5	10,69
40	5,94	120	16,55	229,6	11,02
50	7,81	140	16,69	249,9	11,47
60	9,45	160	16,93	272,0	12,01
70	11,09	180	17,26	292,0	12,57

*) T_{fus}; **) ΔH_{fus}; ***) $T_{éb}$; ****) ΔH_{vap}.

8. Apprécier l'entropie standard du sulfure d'hydrogène dans le cas où

$I_A \cdot I_B \cdot I_C = 49{,}5 \cdot 10^{-120}$ g^3·cm^6, $\sigma^* = 2$, $\Theta = 1\,812{,}5$ et $3\,768{,}5$ (2)

9. Trouver K_p à $t = 200$ pour la réaction d'hydratation de l'éthylène

$$C_2H_4 + H_2O(v) = C_2H_5OH(g)$$

Les propriétés des réactifs sont mentionnées *au Tableau 22*.

Tableau 22

Corps	S°_{298}	$(\Delta H^\circ_{form})_{298}$	C_p
C_2H_5OH (g)	66,39	—56 510	$2{,}16 + 49{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot T - 15{,}53 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
C_2H_4	52,48	12 496	$2{,}08 + 31{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10{,}66 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
H_2O (v)	45,13	—57 798	$7{,}55 + 1{,}3525 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}8658 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Comparer les résultats avec la valeur de $K_{473} = 1{,}74 \cdot 10^{-2}$ (moyenne des valeurs expérimentales). Pour le calcul mettre en jeu l'équation (IX.7).

10. Déterminer ΔG°_{298} et K_{298} pour la réaction

$$BaSO_4(c) = Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

Pour le calcul se servir des données suivantes:

Corps	$BaSO_4$ (c)	Ba^{2+}	SO_4^{2-}
ΔH°_{298}	—345 440	—128 360	—215 800
S°_{298}	31,6	2,3	4,4

11. Pour la réaction

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

on a établi l'équation

$$\lg K_p = \frac{3\,925}{T} - 9{,}840 \lg T + 3{,}47 \cdot 10^{-3} T + 14{,}80$$

1. Estimer ΔG° à $t = 390$ et comparer avec la valeur trouvée en vertu des données spectroscopiques (cf. l'énoncé de l'exemple 4, p. 258).

2. Calculer pour le méthanol ΔG°_{298}, ΔH°_{298} et S°_{298} et comparer avec les valeurs les plus incontestables égales à —39 060, —48 490 et 57,72 respectivement; pour le calcul se servir des valeurs:

$(\Delta G^\circ_{298})_{CO} = -32\,810$; $(\Delta H^\circ_{298})_{CO} = -26\,416$; $(S^\circ_{298})_{H_2} = 31{,}23$

et

$$(S^\circ_{298})_{CO} = 47{,}32$$

12. En recourant aux données imposées dans l'énoncé du problème 9, déduire l'équation de la dépendance de la constante d'équilibre par rapport à la température pour la réaction

$$C_2H_4 + H_2O(v) = C_2H_5OH(g)$$

admettant que $\Delta C_p = 0$.

13. En se basant sur les données figurant dans l'énoncé du problème 9, trouver K_{473} pour la réaction

$$C_2H_4 + H_2O(v) = C_2H_5OH(g)$$

Pour le calcul mettre en jeu la méthode de Temkine et Schvartzmann.

14. Déterminer à l'aide de l'équation (IX.21) la constante d'équilibre de la réaction

$$C + CO_2 = 2CO$$

à $T = 400$, 800 et 1 200, si

$$(C_p)_{CO} = 6{,}887 + 0{,}5935 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}462 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)_C = -2{,}01 + 13{,}49 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6{,}39 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$(C_p)_{CO_2} = 5{,}372 + 12{,}404 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4{,}78 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Emprunter les valeurs nécessaires au calcul dans l'énoncé de l'exemple 9 et dans l'*Appendice X*.

Comparer les résultats avec la valeur exacte (cf. l'exemple 11, p. 230), ainsi qu'avec les résultats de la résolution de l'exemple 9.

15. En étudiant la relation entre la température et la f.é.m. du circuit

$$Pt \mid H_2 \mid KCl \parallel KCl \mid H_2S \mid CdS$$

on a obtenu les données suivantes: $E_{288} = 0{,}54754$, $E_{298} = 0{,}54452$ et $E_{308,2} = 0{,}54149$ V.

Déterminer: 1) ΔG°_{298}; 2) $(S^\circ_{298})_{CdS}$. Pour le calcul se servir des données suivantes: $(\Delta G^\circ_{298})_{CdS} = -33\,100$ et $(\Delta G^\circ_{298})_{H_2S} = -7\,870$; $(S^\circ_{298})_{Cd} = 12{,}3$; $(S^\circ_{298})_{H_2S} = 49{,}15$ et $(S^\circ_{298})_{H_2} = 31{,}23$.

Comparer le résultat avec la valeur tabulée de l'entropie égale à 17,0.

16. Déterminer l'effet thermique de réaction

$$Pb + 2AgCl = PbCl_2 + 2Ag$$

si la f.é.m. de la pile galvanique fonctionnant au compte de cette réaction à $t = 25$ est égale à 0,490 V et que le coefficient de température de la f.é.m. soit de $-0{,}000186$ V/degré.

Comparer les résultats avec la valeur trouvée par calcul à partir des chaleurs de formation pour $(\Delta H^\circ_{298})_{PbCl_2} = -85\,500$ et $(\Delta H^\circ_{298})_{AgCl} = 30\,300$.

17. Déterminer, à l'aide de l'équation (IX.22), la constante d'équilibre à $t = 327$ pour la réaction

$$C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$$

Comparer le résultat avec $\lg K_p = 3{,}79$ trouvé d'après l'équation déduite en recourant aux données expérimentales. Pour le calcul mettre en jeu les données figurant dans l'*Appendice XI*.

CHAPITRE X

TRANSFORMATION D'ÉQUILIBRE

1. Calcul de la transformation d'équilibre

La composition du mélange d'équilibre pour la réaction

$$bB + cC + \ldots = rR + sS + \ldots$$

en phase gazeuse est calculée d'après l'équation

$$K = K_f = \underbrace{\frac{\gamma_R^r \cdot \gamma_S^s \cdots}{\gamma_B^b \cdot \gamma_C^c \cdots}}_{K_\gamma} \underbrace{\frac{n_R^r \cdot n_S^s \cdots}{n_B^b \cdot n_C^c \cdots}}_{K_n} \left(\frac{p}{n_R + n_S + \ldots + n_B + n_C + \ldots + n_{in}} \right)^{\Delta n} \tag{X.1}$$

où γ_i et n_i sont le coefficient d'activité et le nombre de moles de chaque constituant; n_{in}, le nombre de moles du gaz inerte; p, la pression totale;

$$\Delta n = (n_R + n_S + \ldots) - (n_B + n_C + \ldots)$$

Les valeurs de γ_i sont présentées fig. 31 (p. 152) et dans l'*Appendice IX*.

Sous basses pressions $K_\gamma = 1$ et $K_f = K_p$, c'est-à-dire que la constante d'équilibre peut être exprimée par les pressions partielles

$$K_p = \frac{p_R^r \cdot p_S^s \cdots}{p_B^b \cdot p_C^c \cdots} \tag{X.1a}$$

où p_i sont les pressions partielles.

Si dans la réaction interviennent les corps cristallisés ou liquides, il faudra inclure dans l'équation (X.1) leurs activités (aux puissances égales aux coefficients stœchiométriques); toutefois, on pourra, la plupart du temps, les admettre égales à une unité, excepté les réactions accompagnées de formation des solutions, ainsi que celles où la température et la pression sont considérables.

Si la réaction se déroule dans la solution que l'on peut considérer comme idéale, on aura

$$K = \underbrace{\frac{N_R^r \cdot N_S^s \cdots}{N_B^b \cdot N_C^c \cdots}}_{K_N} = \underbrace{\frac{c_R^r \cdot c_S^s \cdots}{c_B^b \cdot c_C^c \cdots}}_{K_c} \left(\frac{p}{n_B + n_C + \ldots n_R + n_S + \ldots} \right)^{\Delta n} \tag{X.2}$$

Pour les solutions d'électrolytes, la constante d'équilibre se traduit par l'activité des ions, l'activité de chaque ion peut d'ailleurs être remplacée par le produit de la concentration par le coefficient d'activité.

Lors des calculs on se sert généralement du coefficient d'activité et de la molarité moyens

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu+} \cdot \gamma_{-}^{\nu-} \quad \text{et} \quad m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu+} \cdot m_{-}^{\nu-}$$

(pour les réactions $M_{\nu+}A_{\nu-} = \nu^{+}M^{z+} + \nu^{-}A^{z-}$).

Exemples

1. Le degré de dissociation de l'anhydride nitroso-nitrique en dioxyde d'azote à $t = 0$ et sous $p = 1$ atteint 11 %.

Trouver la constante d'équilibre de cette réaction.

Solution. Puisque la pression n'est pas haute, $K_{\gamma} = 1$ et, en vertu de l'équation (X.1),

$$K_f = K_p = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4}} \left(\frac{1}{n_{NO_2} + n_{N_2O_4}} \right)^{2-1}$$

Pour le calcul de la transformation d'équilibre on met en jeu le schéma suivant (dans la suite on omettra son inscription):

Réaction	N_2O_4	$= 2NO_2$
Mélange initial (mole)	1	0
Mélange d'équilibre (mole)	$1 - x$	$2x$
	$\underbrace{\qquad\qquad}_{1+x}$	

Conformément à l'équation établie, on aura alors:

$$K_p = \frac{(2x^2)}{1-x} \cdot \frac{1}{1+x} = \frac{4x^2}{1-x^2}$$

Substituant la valeur de $x = 0{,}11$ figurant dans l'énoncé, on obtiendra:

$$K_p = \frac{4 \cdot 0{,}11^2}{1 - 0{,}11^2} = \frac{0{,}0484}{0{,}9879} = 0{,}049$$

2. Pour la réaction d'hydrogénation du propylène

$$C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$$

on a déduit l'équation

$$\lg K_p = \frac{5\,660}{T} - 2{,}961 \lg T + 0{,}7668 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}1764 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2{,}19$$

Calculer la teneur en propane du mélange d'équilibre à $T = 800$ et sous $p = 1$. Faire le calcul en se basant sur ce qui suit:

1) le mélange initial est constitué par 1 mole de propylène et 1 mole d'hydrogène;

2) le mélange d'équilibre contient $(1 - x)$ mole de propane $(\sum n_i = 1)$.

Comparer le résultat avec la valeur la plus sûre de $\lg K_p = 1{,}1911$ et démontrer qu'elle ne dépend pas du mode de calcul.

Solution. Groupons les variantes de calcul dans le *Tableau 23*.

Tableau 23

	Première variante de calcul	Seconde variante de calcul
$n_{C_3H_6}$	$1-x$	$x/2$
n_{H_2}	$1-x$	$x/2$
$n_{C_3H_8}$	x	$1-x$
$\sum n_i$	$2-x$	1
$p_{C_3H_6}$	$\frac{(1-x)\,p}{2-x}$	$\frac{xp}{2}$
p_{H_2}	$\frac{(1-x)\,p}{2-x}$	$\frac{xp}{2}$
$p_{C_3H_8}$	$\frac{xp}{2-x}$	$(1-x)\,p$
K_p	$\frac{x\,(2-x)}{(1-x)^2\,p}$	$\frac{4\,(1-x)}{x^2p}$
x	$\frac{(pK_p+1) \pm \sqrt{pK_p+1}}{pK_p+1}$	$\frac{-2 \pm 2\sqrt{pK_p+1}}{pK_p}$

Ensuite déterminer K_p à $T = 800$:

$$\lg K_p = \frac{5\,660}{800} - 2{,}961 \lg 800 + 0{,}7668 \cdot 10^{-3} \cdot 800 - 0{,}1764 \cdot 10^{-6} \cdot 800^2 +$$
$$+ 2{,}19 = 7{,}075 - 8{,}596 + 0{,}6134 - 0{,}1129 + 2{,}19 = 1{,}1695$$
$$K_p = 14{,}77$$

L'accord satisfaisant avec la valeur imposée dans l'énoncé de l'exemple (la divergence constitue 4,9 %) témoigne de l'exactitude de l'équation.

Substituant les valeurs de $K_p = 14{,}77$ et de $p = 1$ dans les équations établies pour x (cf. *Tableau 23*), on obtient:

$$1)\ x = \frac{(1 \cdot 14{,}77 + 1) - \sqrt{1 \cdot 14{,}77 + 1}}{1 \cdot 14{,}77 + 1} = \frac{15{,}77 - 3{,}97}{15{,}77} = 0{,}7482$$

c'est-à-dire qu'il y aura dans le mélange d'équilibre

$$\frac{0,7482}{2-0,7482}\cdot 100=\frac{74,82}{1,2518}=59,8\ \%\ \text{de}\ C_3H_8$$

$$2)\ x=\frac{-2+2\sqrt{1\cdot 14,77+1}}{1\cdot 14,77}=\frac{-2+2\cdot 3,97}{14,77}=0,4022$$

c'est-à-dire qu'il y aura dans le mélange d'équilibre (1 — 0,4022) × × 100 = 59,8 % de C_3H_8.

Comme il fallait s'y attendre, le résultat du calcul ne dépend pas du mode de calcul.

3. A quelle température le rendement théorique en anhydride sulfurique d'après la réaction

$$SO_2+\frac{1}{2}O_2=SO_3$$

sera-t-il égal à 90 %, si le gaz de départ contient 6 % de SO_2 et 12 % de O_2 et que $p = 1$?

Pour le calcul mettre en jeu l'équation approchée

$$\Delta G^\circ = -22\,600 + 21,4T$$

Solution. Les pressions partielles d'équilibre sont égales à

$$p_{SO_3}=(p_{SO_2})_{init}\cdot y$$

$$p_{SO_2}=(p_{SO_2})_{init}\cdot(1-y)$$

$$p_{O_2}=(p_{O_2})_{init}-0,5y\,(p_{SO_2})_{init}$$

où y est le degré d'oxydation au moment de l'équilibre, l'indice « init » signifie l'état initial du mélange.

Puisque sous $p = 1$, $K_\gamma = 1$

$$K_p=\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}\cdot p_{O_2}^{0,5}}=\frac{(p_{SO_2})_{init}\cdot y}{(p_{SO_2})_{init}\,(1-y)\,[(p_{O_2})_{init}-0,5y\,(p_{SO_2})_{init}]^{0,5}}$$

ou

$$K_p=\frac{0,06\cdot 0,9}{0,06\cdot(1-0,9)\,(0,12-0,5\cdot 0,9\cdot 0,06)^{0,5}}=\frac{0,9}{0,1\cdot 0,305}=29,5$$

En vertu de l'équation (IX.3)

$$\Delta G^\circ = -4,576T\lg 29,5 \approx -6,725T$$

En conformité avec l'équation $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ figurant dans l'énoncé, on aura :

$$-6,725T=-22\,600+21,4T\ \text{d'où}\ T=\frac{22\,600}{28,125}=803,6$$

4. Trouver le rendement en méthanol à $t = 390$ et sous $p = 300$ d'après la réaction

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

si $\Delta G^{\circ}_{663,2} \approx 14\,700$; quant aux paramètres critiques, se reporter à l'*Appendice VIII*.

Solution. Conformément à l'équation (IX.3)

$$14\,700 = -4{,}576 \cdot 663{,}2 \lg K$$

d'où

$$\lg K = -4{,}845 = \bar{5}{,}155 \quad \text{et} \quad K = 1{,}43 \cdot 10^{-5}$$

La valeur de K_γ est calculée à partir des valeurs de π et τ *) (cf. l'*Appendice IX*).

Corps	CO	H_2	CH_3OH
π	8,67	14,4	3,81
τ	4,93	16,1	1,29
γ	1,143	1,103	0,604

De ce fait,

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{CH_3OH}}{\gamma_{CO} \cdot \gamma^2_{H_2}} = \frac{0{,}604}{1{,}143 \cdot 1{,}103^2} = 0{,}434$$

L'équation (X.1) fournit:

$$1{,}43 \cdot 10^{-5} = 0{,}434 \frac{x}{(1-x)(2-2x)^2} \left(\frac{300}{3-2x}\right)^{1-3}$$

ou

$$\frac{x(3-2x)^2}{(1-x)(2-2x)^2} = 2{,}97$$

x est déterminé à l'aide de la méthode de sélection:

$$x = 0{,}5; \qquad \frac{0{,}5 \cdot 2^2}{0{,}5 \cdot 1^2} = 4{,}0 \neq 2{,}97$$

$$x = 0{,}4; \qquad \frac{0{,}4 \cdot 2{,}2^2}{0{,}6 \cdot 1{,}2^2} = 2{,}24 \neq 2{,}97$$

$$x = 0{,}45; \qquad \frac{0{,}45 \cdot 2{,}1^2}{0{,}55 \cdot 1{,}1^2} = 2{,}98 \approx 2{,}97$$

On adopte finalement $x = 0{,}45$.

Par conséquent, le rendement en méthanol est égal à

$$\frac{0{,}45}{3-2 \cdot 0{,}45} \cdot 100 = 21\ \%$$

5. Le coefficient d'activité du constituant du mélange de gaz (γ_i) est à calculer en se basant sur l'équation (IV.2). Alors, en combinant l'équation

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

et l'équation (IV.2), on aura:

$$\ln \gamma_i = \frac{9\pi_i}{128\tau_i}\left(1 - \frac{6}{\tau_i^2}\right)$$

*) Pour H_2 prendre $p_{cr} + 8$ et $T_{cr} + 8$.

A l'aide de cette équation, calculer la valeur de K_γ pour la réaction

$$C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH$$

à $t = 350$ et sous $p = 100$ et déterminer K_p, si $K_f = 0{,}00135$.

Comparer le résultat avec la valeur de $K_p = 0{,}00149$.

Solution. Conformément à l'équation figurant dans l'énoncé de l'exemple et aux valeurs de t_{cr} et p_{cr} (*Appendice VIII*):

$$\lg \gamma_{C_2H_4} = \frac{9 \cdot 100 \cdot 282{,}9}{2{,}303 \cdot 128 \cdot 50{,}8 \cdot 623{,}2}\left(1 - \frac{6 \cdot 282{,}9^2}{623{,}2^2}\right) = -0{,}00645 = \bar{1}{,}99355$$

$$\gamma_{C_2H_4} = 0{,}985$$

$$\lg \gamma_{H_2O} = \frac{9 \cdot 100 \cdot 647{,}3}{2{,}303 \cdot 128 \cdot 218{,}5 \cdot 623{,}2}\left(1 - \frac{6 \cdot 647{,}3^2}{623{,}2^2}\right) = -0{,}07943 = \bar{1}{,}92057$$

$$\gamma_{H_2O} = 0{,}833$$

$$\lg \gamma_{C_2H_5OH} = \frac{9 \cdot 100 \cdot 516{,}2}{2{,}303 \cdot 128 \cdot 63{,}1 \cdot 623{,}2}\left(1 - \frac{6 \cdot 516{,}2^2}{623{,}2^2}\right) = -0{,}1249 = \bar{1}{,}8751$$

$$\gamma_{C_2H_5OH} = 0{,}750$$

C'est pourquoi

$$K_\gamma = \frac{0{,}750}{0{,}985 \cdot 0{,}833} = 0{,}914 \quad \text{et} \quad K_p = \frac{K_f}{K_\gamma} = \frac{0{,}00135}{0{,}914} = 0{,}001477$$

La divergence entre la valeur imposée et la valeur trouvée de K_p constitue 0,9 %.

6. En étudiant la pression de vapeur d'eau saturante au-dessus des bases en fusion (KOH et NaOH) en présence de carbonates et de chlorures des métaux alcalins, on a obtenu pour l'alliage mère de composition de 93 % de KOH + 7 % de K_2CO_3 les données suivantes:

p, mm Hg	200	200	200	500	500	500	500
t	340	360	380	340	360	380	400
H_2O, %	6,64	4,95	3,50	10,59	8,48	6,78	5,56

Déterminer la chaleur d'hydratation de la potasse caustique par la vapeur d'eau jusqu'à la teneur en eau de 6 %.

Solution. Dans l'équation $\lg K = \varphi(1/T)$ pour la réaction

$$KOH(l) + H_2O(v) = KOH(aq)$$

on remplace le rapport K_2/K_1 par celui des pressions de vapeur saturante pour la même teneur en eau de la soude caustique (6 %). Cette dernière valeur est trouvée après avoir construit, en coordonnées température-teneur en humidité, les isobares $p_1 = 200$ mm et $p_2 = 500$ mm. Alors

$$\lg \frac{500}{200} = \frac{\Delta H}{4{,}576}\left(\frac{1}{620} - \frac{1}{664}\right)$$

d'où

$$\Delta H = \frac{4{,}576 \cdot 0{,}39794 \cdot 620 \cdot 664}{44} = 17\,030$$

Problèmes

1. Résoudre l'exemple 2 (p. 256) ayant admis que
a) le système initial est constitué par 1 mole de propane;
b) le mélange d'équilibre contient x mole de propane ($\sum n_i = 1$).

2. Le calcul montre que le mélange d'équilibre doit renfermer 72,43 % de H_2 lorsqu'on chauffe le mélange stœchiométrique méthane + vapeur d'eau à $T = 1\,100$ ($p = 1$) à condition de déroulement de la réaction

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.

3. En mettant en jeu les données imposées dans l'énoncé et la solution de l'exemple 5 (p. 259), trouver la teneur d'équilibre en alcool du condensat aquo-alcoolique, se formant après le refroidissement des produits d'hydratation de l'éthylène.

4. La concentration d'équilibre de NO lors de l'oxydation de l'azote par l'air est égale à

T	2 400	3 000
NO, % volumiques . . .	1,50	3,57

1. Trouver la constante d'équilibre aux températures mentionnées.

2. Calculer l'effet thermique de réaction dans l'intervalle de 2 400 à 3 000 °C et comparer avec $\Delta H^\circ_{298} = 21\,600$. Quelle conclusion peut-on tirer de la comparaison de la valeur trouvée de ΔH° avec ΔH°_{298}?

5. Le degré de dissociation de la vapeur d'eau

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2 \qquad \text{(I)}$$

et du dioxyde de carbone

$$CO_2 = CO + \frac{1}{2} O_2 \qquad \text{(II)}$$

à $T = 1\,500$ est égal à $2{,}21 \cdot 10^{-4}$ et $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ respectivement.

Déterminer la constante d'équilibre de la réaction

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad \text{(III)}$$

à $T = 1\,500$.

Comparer le résultat avec la valeur tabulée (0,37).

6. Pour la réaction

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$$

on a déduit l'équation

$$\Delta G^\circ = -21\,055{,}7 + 5{,}618T \ln T - 10{,}4575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 3{,}21058 \cdot 10^{-6} T^3 - 11{,}3653T$$

Calculer le rendement en SO_3 au cours de l'interaction du mélange stœchiométrique de $SO_2 + O_2$, si $p = 1$ et $T = 700$.

7. En se servant du résultat de la résolution du problème 6 :

1) déterminer la composition d'équilibre du gaz et le taux de transformation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique sous $p = 1$ et à $T = 700$, si le mélange réactionnel est constitué par 7 % d'anhydride sulfureux, 11 % d'oxygène et 82 % d'azote ;

2) définir la composition du gaz pour le cas où le taux de transformation sera égal à 0,9.

8. Trouver le rendement d'ammoniac d'après la réaction

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$$

si le rapport des gaz dans le mélange est stœchiométrique à condition de $T = 750$ et $p = 400$ dans la colonne.

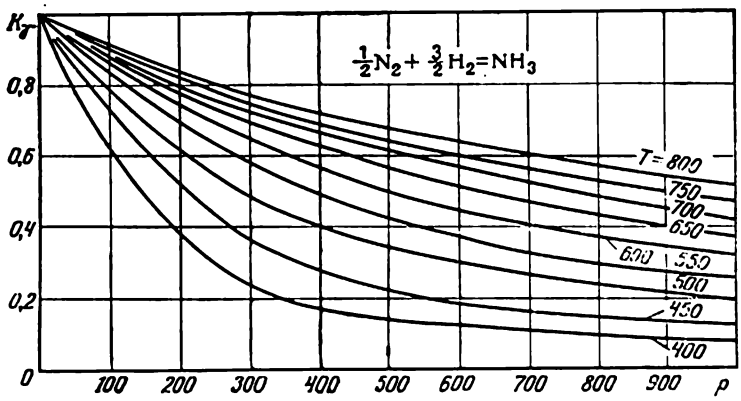


Fig. 62.

Pour le calcul faire appel à la figure 62 et se servir de l'équation

$$\Delta G^\circ = -9\,070 + 17{,}388T \lg T - 3{,}978 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ + 0{,}335 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 24{,}55T$$

9. Dans le système

$$CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$$

pour plusieurs valeurs choisies arbitrairement de la composition du mélange de gaz on a calculé les valeurs de $f_{CH_3OH}/f_{CO}\cdot f^2_{H_2}$.

Le calcul a fourni les résultats suivants ($p = 100$; $t = 250$; $[H_2]:[CO] = 2:1$):

N_{CH_3OH}	0,91	0,636	0,4
$\frac{f_{CH_3OH}}{f_{CO}\cdot f^2_{H_2}}\cdot 10^{-4}$	42,22	13,40	6,585

Déterminer en vertu de ces données K_f et K_γ pour le cas où le rendement d'équilibre en méthanol trouvé par voie expérimentale est égal à 69 % molaires.

10. Pour la réaction

$$BaSO_4(c) = Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

la constante d'équilibre à $t = 25$ est égale à $4{,}16\cdot 10^{-7}$ [cf. la solution du problème 10 (p. 253)].

Déterminer la solubilité de $BaSO_4$ dans l'eau à $t = 25$.

Pour le calcul mettre en jeu la valeur de $\gamma_\pm$ trouvée d'après l'équation

$$\lg \gamma_\pm = -0{,}509 z^+ z^- \sqrt{\mu}$$

où z^+ et z^- sont les charges ioniques; μ, la force ionique.

Comparer le résultat avec la valeur expérimentale de $m_{298} = 9{,}57\cdot 10^{-6}$.

11. En étudiant la dissociation de la vapeur d'acide acétique et l'équilibre entre les solutions aqueuses de CH_3COOH et leurs vapeurs, on a obtenu les valeurs suivantes de la pression partielle de vapeur du monomère (p_1) et du dimère (p_2):

à $t = 80{,}09$

p_1, mm	9,0	16,0	20,2	28,0	38,0	54,9	56,1
p_2, mm	3,3	9,0	18,0	33,0	59,6	117,0	152,2

à $t = 42{,}00$

p_1, mm	1,1	2,7	4,2	4,4	4,6	6,5
p_2, mm	0,8	3,9	7,0	13,9	26,2	32,0

Déterminer: 1) la chaleur de dissociation de l'acide acétique

$$2CH_3COOH(g) = (CH_3COOH)_2(g)$$

2) le rapport entre les molécules associées et non associées à $t = 30$.

2. Influence des divers facteurs sur le rendement de réaction

L'influence des divers facteurs sur le rendement de réaction est déterminée à l'aide de l'équation (X.1). En la mettant sous la forme:

$$\frac{n_R^r\cdot n_S^s\cdots}{n_B^b\cdot n_C^c\cdots} = \frac{K}{K_\gamma}\left(\frac{n_B+n_C+\ldots+n_R+n_S+\ldots+n_{In}}{p}\right)^{\Delta n} \qquad (X.3)$$

on en vient à conclure que:

1) l'*élévation de température* favorise la réaction endothermique [car, en conformité avec l'équation (X.3), K croît avec la température] et diminue le rendement en produits de la réaction exothermique. Sous hautes pressions, il faut aussi tenir compte de la l'influence de la température sur K_γ;

2) la *pression* déplace l'équilibre dans le sens de la diminution de volume;

3) le *gaz inerte* exerce, dans le cas de la composition invariable du mélange, une influence opposée à celle de la pression (c'est-à-dire qu'il déplace l'équilibre dans le sens de l'augmentation de volume).

L'*excès de constituants* fait augmenter le rendement en corps mis dans l'équation de la réaction de l'autre côté de l'égalité.

La question envisagée est étroitement liée à celle du *sens de la réaction*, qui est déterminé par le signe de ΔG. Si sous des conditions données $\Delta G < 0$, la réaction est réalisable; si $\Delta G > 0$, la réaction est irréalisable; pour $\Delta G = 0$ le système est en équilibre.

Connaissant la valeur de ΔG° ou K (cf. *Chapitre IX*), on peut calculer ΔG d'après l'équation

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \cdots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdots} = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \cdots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdots} \qquad (X.4)$$

Exemples

1. En se servant du résultat de la résolution de l'exemple 1 (p. 256), déterminer:

1) de combien augmentera le taux de dissociation de l'anhydride nitroso-nitrique à $t = 0$, si l'on réduit la pression de $p = 1$ jusqu'à $p = 0{,}8$;

2) jusqu'à quelle pression faut-il comprimer le mélange pour qu'à $t = 0$ le taux de dissociation atteigne 8 %?

Pour le calcul admettre que K_p ne dépend pas de la pression.

Solution. 1. En vertu du résultat de la résolution de l'exemple 1 (p. 256),

$$0{,}049 = \frac{4x^2}{1-x^2} \cdot p \qquad (a)$$

et sous $p = 0{,}8$

$$\frac{4x^2}{1-x^2} = 0{,}0612$$

d'où

$$x = \sqrt{\frac{0{,}0612}{4{,}0612}} = 0{,}123$$

c'est-à-dire que le taux de dissociation s'accroît de 11,8 %.

2. Substituant $x = 0{,}08$ dans l'équation (a), on a:

$$0{,}049 = \frac{4 \cdot 0{,}08^2}{1 - 0{,}05^2} \cdot p = \frac{0{,}0256 \cdot p}{0{,}9975}$$

d'où

$$p = \frac{0{,}049 \cdot 0{,}9975}{0{,}0256} \approx 1{,}9$$

2. Etudier l'influence du gaz inerte présent sur l'équilibre de la synthèse de l'ammoniac. Faire les calculs pour $N_{in} = 0{,}08$; 0,20; 0,40 admettant dans tous les cas $[H_2]:[N_2] = 3:1$, $p = 300$ et $T = 750$. Sous les conditions indiquées $K_\gamma = 0{,}75$ et $K = 0{,}00494$ [cf. problème 8 (p. 262) et fig. 62].

Solution. Si le calcul est fait pour 2 mole de mélange initial dans ce cas conformément à l'équation (X.3)

$$\frac{x(2-x)}{(a-0{,}5x)^{0,5}(b-1{,}5x)^{1,5}} = \frac{0{,}00494 \cdot 300}{0{,}75} = 1{,}976$$

où a est le nombre de moles d'azote par 2 mole de mélange; b, le nombre de moles d'hydrogène par 2 mole de mélange.

Pour $N_{in} = 0{,}08$ on a:

$$\frac{x(2-x)}{(0{,}46-0{,}5x)^{0,5}(1{,}38-1{,}5x)^{1,5}} = 1{,}976$$

d'où

$$x \approx 0{,}42,$$

ce qui correspond à

$$\frac{0{,}42 \cdot 100}{2-0{,}42} = 26{,}6\ \%\ \text{de}\ NH_3$$

Pour $N_{in} = 0{,}20$ et $N_{in} = 0{,}40$, on obtient de façon analogue 20,5 et 12,4 % de NH_3 respectivement.

3. En mettant en jeu les données figurant dans l'énoncé et la solution de l'exemple 4 (p. 258), étudier l'influence de l'excès d'hydrogène sur le déroulement de la synthèse du méthanol. Pratiquer les calculs pour $[H_2]:[CO] = 3:1$, $4:1$ et $5:1$.

Solution. Désignons par m le nombre de moles de H_2 par 1 mole de CO. Conformément aux valeurs trouvées lors de la résolution de l'exemple 4 (p. 258), l'équation (X.1) sera mise sous la forme:

$$1{,}43 \cdot 10^{-5} = 0{,}434 \frac{x}{(1-x)(m-2x)^2} \left(\frac{300}{1+m-2x}\right)^{1-3}$$

ou

$$\frac{x(1+m-2x)^2}{(1-x)(m-x)^2} = 2{,}97$$

En substituant successivement dans cette équation $m = 3$, 4 et 5, on trouve à l'aide de la méthode de sélection les valeurs de x

et la teneur p. cent en méthanol :

m	3	4	5
x	0,558	0,616	0,648
CH_3OH, % . . .	19,35	16,35	13,878

4. Démontrer que pour la réaction

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3(g)$$

le taux d'oxydation dans le mélange d'équilibre de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique est égal à

$$y = \frac{K_p \cdot p_{O_2}^{0,5}}{1 + K_p \cdot p_{O_2}^{0,5}}$$

Quelles conclusions peut-on tirer de cette équation ?

Solution. De l'équation

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}}$$

il résulte que

$$\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} = \frac{1}{K_p \cdot p_{O_2}^{0,5}} \quad \text{et} \quad \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}} + 1 = \frac{1}{K_p \cdot p_{O_2}^{0,5}} + 1$$

d'où on tire l'équation cherchée

$$\frac{p_{SO_2} + p_{SO_3}}{p_{SO_3}} = \frac{1 + K_p \cdot p_{O_2}^{0,5}}{K_p \cdot p_{O_2}^{0,5}}$$

Il résulte de l'équation établie que le rendement en anhydride sulfurique dépend d'autant plus de la teneur en oxygène du mélange d'équilibre que la température est plus haute (du fait qu'avec l'élévation de température, la constante d'équilibre diminue). A la température basse, quand $K_p \gg n_{O_2}$, $y \to 1$ indépendamment de la valeur de p_{O_2}.

Pour cette raison, si l'on opère la réaction, par exemple, en deux stades — à $t = 575$ et à $t = 450$ — et qu'on utilise la pyrite charbonneuse (ce qui fait diminuer la teneur en O_2), le rendement en anhydride sulfurique baisse de manière insignifiante (de 8 % à 0,8 % de C) à $t = 450$, même au cas de haute teneur en charbon ; à $t = 575$, le rendement diminue considérablement (de 8% à 5 % de C).

5. Démontrer en envisageant la réaction

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

que la concentration maximale des produits de réaction sera obtenue pour le rapport stœchiométrique entre les corps initiaux.

Solution. Admettons que dans 1 mole de mélange d'équilibre les fractions molaires de l'oxyde de carbone, de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone, de l'hydrogène et du gaz inerte sont égales à N_{CO}, N_{H_2O}, N_{CO_2}, N_{H_2} et N_{in}. Mettons en jeu la notation

$$\frac{N_{H_2O}}{N_{CO}} = r$$

Alors

$$\frac{N_{H_2O}}{r} + N_{H_2O} = 1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{in}$$

d'où

$$N_{H_2O} + rN_{H_2O} = r\,(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{in})$$

C'est pourquoi

$$N_{H_2O} = \frac{r}{1+r}\,(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{in})$$

et

$$N_{CO} = \frac{1}{1+r}\,(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{in})$$

En vertu des valeurs trouvées de N_i, la constante d'équilibre de la réaction envisagée est égale à

$$K = \frac{N_{CO_2} \cdot N_{H_2}\,(1+r)^2}{(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{in})^2 \cdot r}$$

ou

$$y = \frac{r}{(1+r)^2} = \frac{N_{CO_2} \cdot N_{H_2}}{(1 - N_{CO_2} - N_{H_2} - N_{in})^2 \cdot K}$$

et

$$\frac{\partial y}{\partial r} = \frac{(1+r)^2 - 2r\,(1+r)}{(1+r)^4} = \frac{1-r}{(1+r)^3}$$

Annulant la dérivée, on trouve:

$$r = 1$$

Etant donné que

$$\frac{\partial^2 y}{\partial r^2} = \frac{(1+r)^3 - (1-r) \cdot 3\,(1+r)^2}{(1+r)^6} < 0$$

le rendement en produits de la réaction, à $r = 1$, sera maximal.

6. Si on adopte $\sum n = 1$ et $K_\gamma = 1$, alors pour la réaction

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

$$\frac{4K_p \cdot p^2}{3^3} = \frac{x}{\left[1 - x - \dfrac{i}{1 - 3Mlx/A}\right]^3} \qquad \text{(a)}$$

et

$$C = 1{,}43Ml\cdot x \qquad \text{(b)}$$

Dans ces équations, x est la part du méthanol dans le mélange d'équilibre; A, le volume de gaz arrivant nouvellement, m³; M, le volume de gaz en circulation, m³; i, la part du gaz inerte dans le mélange d'équilibre; l, le rapport du rendement pratique au théorique; C, le rendement pratique en méthanol, kg.

Démontrer la justesse de l'équation (a). Considérer que la teneur en gaz inertes dans le gaz réactionnel et dans les produits de l'interaction est égale (cette supposition fait apparaître une erreur insignifiante, car la teneur réelle en méthanol dans le mélange réactionnel constitue quelques p. cent).

Solution. Désignons par d la part du gaz inerte; alors

$$p_{CH_3OH} = xp; \quad p_{H_2} = \frac{2}{3}(1-x-d)\,p$$

$$p_{CO} = \frac{1}{3}(1-x-d)\,p; \quad p_{in} = d\cdot p$$

$$K_p = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO}\cdot p_{H_2}^2} = \frac{x\cdot p}{\frac{1}{3}(1-x-d)\,p\,\frac{2^2}{3^2}(1-x-d)^2p^2} = \frac{3^3\cdot x}{4(1-x-d)^3p^2}$$

ou

$$\frac{K_p\cdot p^2\cdot 4}{3^3} = \frac{x}{(1-x-d)^3} \qquad \text{(c)}$$

Puisqu'à partir de trois molécules on en obtient une, on dépense pour 1 mole de méthanol

$$\frac{3\cdot 22{,}4}{32{,}0}C = 2{,}1C \text{ m}^3 \text{ de mélange}$$

$$A - 2{,}1C \text{ m}^3$$

sera évacué du système.

Le bilan du gaz inerte sera exprimé comme suit:

$$A\cdot i = (A-2{,}1C)\,d \text{ ou } d = \frac{A}{A-2{,}1C}$$

Vu que 1 m³ de méthanol pèse 32,0/22,4 = 1,43 kg, on obtient:

$$C = 1{,}43Ml\cdot x$$

c'est-à-dire l'équation (b). La part du gaz inerte dans le mélange sera alors égale à

$$d = \frac{A\cdot i}{A-2{,}1\cdot 1{,}43\cdot Ml\cdot x} = \frac{i}{1-3Mlx/A}$$

Substituant cette valeur dans l'équation (c), on aura l'équation (a).

7. Pour la réaction

$$C + 2H_2 = CH_4$$

$\Delta G^{\circ}_{1\,000} = 4\,610$. La formation du méthane est-elle possible à $T = 1\,000$ et sous $p = 1$, si le gaz entrant en contact avec le carbone est constitué par 10 % de CH_4, 80 % de H_2 et 10 % de N_2?

Solution. Conformément à l'équation (X.4)

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_{CH_4}}{p^2_{H_2}} + \Delta G^{\circ} = 4{,}576 \cdot 1\,000 \lg \frac{0{,}1}{0{,}8^2} + 4\,610 =$$
$$= -3\,690 + 4\,610 = 920$$

Du fait que $\Delta G > 0$, la réaction présumée est irréalisable; c'est le cracking du méthane qui aura lieu.

8. On a établi que la réaction

$$2MgO + 2Cl_2 + C = 2MgCl_2 + CO_2$$

se déroule à la température de 200 à 300 °C dans le sens de formation du chlorure de magnésium anhydre.

Argumenter ce fait thermodynamiquement à l'aide des données telles que

Corps	MgO	Cl_2	C	$MgCl_2$	CO_2
ΔH°_{298}	−146 100	0	0	−153 300	−94 030
S°_{298}	6,55	53,31	1,40	21,4	54,08

Solution. Pour la réaction envisagée

$$\Delta H^{\circ}_{298} = 2(-153\,300) + (-94\,030) - 2(-146\,100) = -108\,430$$
$$\Delta S^{\circ}_{298} = 2 \cdot 21{,}4 + 51{,}08 - 2 \cdot 6{,}55 - 2 \cdot 53{,}31 - 1{,}40 = -27{,}24$$

Alors, en vertu de l'équation (IX.19)

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -108\,430 - 298{,}2(-27{,}24) = -100\,310$$

Bien que la valeur trouvée soit relative aux conditions standard (durant tout le processus $p_{Cl_2} = 1$ et $p_{CO_2} = 1$), elle est toutefois minime; c'est pourquoi on peut admettre que la réaction est réalisable pratiquement sous toutes conditions. Le calcul a été effectué pour $t = 25$, mais ceci n'a pas aussi une grande importance, car l'intervalle de température n'est pas étendu ($\sim$250), et bien que la réaction soit exothermique, ΔG° pour $t = 200$ à 300 diffèrera peu de ΔG°_{298}.

Problèmes

1. Pour la réaction

$$H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2$$

$\lg (K)_{2\,400} = -2{,}41$.

Jusqu'à quelle valeur faut-il augmenter la pression pour que le taux de dissociation de la vapeur d'eau diminue de deux fois, si au début $p = 0{,}5$?

2. Etudier l'influence de la pression sur la synthèse de l'ammoniac

$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2=NH_3$$

pour le cas où le mélange arrivant dans la colonne de synthèse est constitué par 25 % de N_2 et 75 % de H_2 et que la température soit maintenue égale à 750 °K. Pour le calcul faire appel au diagramme $K_\gamma = \varphi(p, T)$ (fig. 62) et aux résultats de la résolution du problème 8 (p. 262).

Faire le calcul dans l'intervalle de 100 à 900 atm pour tous les 200 atm.

Quelles conclusions peut-on tirer de la comparaison des résultats de la résolution du problème présent et de l'exemple 2?

3. Démontrer que la part de l'ammoniac nouvellement formé dans le mélange est égale à

$$N_{NH_3}=\frac{N''_{NH_3}-N'_{NH_3}}{1+N'_{NH_3}} \qquad \text{(a)}$$

tandis que la part du gaz inerte

$$N''_{in}=\frac{N'_{in}(1+N''_{NH_3})}{1+N'_{NH_3}} \qquad \text{(b)}$$

et les concentrations de l'hydrogène et de l'azote sont égales à

$$N''_{H_2}=\frac{N'_{H_2}(1+N''_{NH_3})-1{,}5(N''_{NH_3}-N'_{NH_3})}{1+N'_{NH_3}}$$

et

$$N''_{N_2}=\frac{N'_{H_2}(1+N''_{NH_3})-0{,}5(N''_{NH_3}-N'_{NH_3})}{1+N'_{NH_3}} \qquad \text{(c)}$$

Dans ces équations les indices (′) et (″) se rapportent respectivement aux compositions initiale et finale du mélange.

4. Le gaz, arrivant dans la colonne de synthèse, a la composition suivante (%): H_2 — 70; N_2 — 24,5; NH_3 — 3,5; CH_4 — 2; après la réaction le mélange renferme 17 % de NH_3.

En se servant de l'équation déduite au cours de la résolution du problème 3, trouver: 1) la teneur (%) en ammoniac nouvellement formé; 2) l'accroissement de la teneur en gaz inerte; 3) le changement du rapport $[H_2]:[N_2]$. De quelle manière pourrait-on augmenter le rapport $[H_2]:[N_2]$?

5. En s'appuyant sur les résultats de la résolution du problème 1, déterminer quelle quantité d'hydrogène faut-il ajouter à 1 mole de vapeur pour que sous $p = 0{,}5$ le taux de dissociation diminue jusqu'à 0,015.

6. D'après les résultats trouvés lors de la résolution du problème 3 (p. 258) déterminer la possibilité d'obtention du rendement en anhydride sulfurique si le gaz contient 7 % de SO_2 et 11 % de O_2.

7. Le gaz mixte, renfermant 34 % d'oxyde de carbone, 36 % d'hydrogène, 7 % de dioxyde de carbone et 23 % d'azote avec méthane, est soumis à la conversion sous $p = 1$ et à $T = 800$.

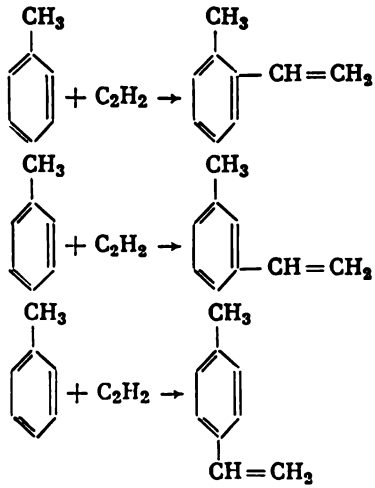
Trouver la dépense de vapeur d'eau, assurant la conversion de l'oxyde de carbone jusqu'à 94 % pour $(K_p)_{800} = 4{,}038$.

8. A l'aide de l'équation déduite lors de la résolution de l'exemple 6, calculer la concentration d'équilibre du méthanol, si à $t = 390$ et sous $p = 300$, $K = 1{,}43 \cdot 10^{-5}$; $K_\gamma = 0{,}434$; $i = 0{,}1$; $l = 0{,}50$ et $M/A = 5$.

Comparer le résultat avec celui de la résolution du problème 9 (p. 262).

9. Déterminer la pression nécessaire à la synthèse du méthane sous les conditions imposées dans l'exemple 7.

10. Lors de l'alcoylation du toluène par l'acétylène il se forme les méthylstyrènes:



En vertu des valeurs de $\lg (K_p)_{\mathrm{I}}$, $\lg (K_p)_{\mathrm{II}}$ et $\lg (K_p)_{\mathrm{III}}$ citées au *Tableau 24*, déterminer le taux de transformation de l'acétylène au cours de ces réactions à $T = 600$, 700 et 900 et sous $p = 1$, ayant le rapport de base [toluène]: [acétylène] = 1 : 1.

1. Jusqu'à quelle température ces réactions se déroulent-elles pratiquement à fond?

2. Comment l'augmentation de pression influence-t-elle sur cette température?

3. Quelle forme l'équation de la dépendance du rendement en méthylstyrène par rapport à la pression aura-t-elle, si le mélange initial contient m moles de C_7H_8 et n moles de C_2H_2?

Tableau 24

T	lg K_p pour les réactions		
	(I)	(II)	(III)
600	6,6136	7,1746	6,9416
700	4,6526	5,1776	4,9336
800	3,1726	3,6696	3,4186
900	2,0223	2,4993	2,2413

11. Le sens de la réaction envisagée dans l'exemple 7 changera-t-il, si dans le mélange initial pris dans le rapport fixe [hydrogène]: :[méthane], la teneur en azote augmentera jusqu'à 55 %?

12. En vertu de l'étude de la réaction

$$C_6H_5C_2H_5(g) + 3H_2 = C_6H_{11}C_2H_5(g)$$

réalisée dans l'intervalle de 232 à 292 °C, on a établi l'équation

$$\lg K = \frac{9\,620}{T} - 18{,}041$$

Trouver la température à laquelle cette réaction est réalisable, si $p = 1$ et que le mélange gazeux de départ soit constitué par 10 % d'éthylbenzène, 50 % d'hydrogène et 40 % d'éthylcyclohexane.

13. La réaction

$$\frac{1}{2}H_2 + HgCl = Hg + HCl$$

se déroule dans une pile galvanique.

Déterminer le sens de la réaction et calculer ΔG°_{298}, si à $t = 25$, $p_{H_2} = 0{,}9$ et $p_{HCl} = 0{,}01$ la f.é.m. est égale à 0,011 V.

14. Envisager la possibilité d'obtention de HCl d'après la réaction

$$MgCl_2 + H_2O(v) = MgO + 2HCl$$

pour

$$(\Delta G^\circ_{298})_{MgCl_2} = -141\,500, \quad (\Delta G^\circ_{298})^v_{H_2O} = -54\,635$$

$$(\Delta G^\circ_{298})_{MgO} = -136\,400 \quad \text{et} \quad (\Delta G^\circ_{298})_{HCl} = -22\,740$$

3. Calcul de l'équilibre des réactions complexes

L'équilibre des réactions complexes (évoluant simultanément) est calculé par la résolution en commun des équations décrivant les constantes d'équilibre de toutes les réactions. Pour simplifier le calcul, on exclut préalablement les réactions pour lesquelles les constantes d'équilibre sont très petites ou bien très grandes.

Exemples

1. Déterminer la composition du mélange d'équilibre à $T = 800$ au cours de l'isomérisation du pentane normal ; tenir compte de la possibilité de déroulement des réactions

$$C_5H_{12} = iso\text{-}C_5H_{12} \qquad (I)$$

et

$$C_5H_{12} = C(CH_3)_4 \qquad (II)$$

Admettre qu'à $T = 800$, $\Delta G^\circ_{C_5H_{12}} = 58\,770$, $\Delta G^\circ_{iso\text{-}C_5H_{12}} = 57\,840$ et $\Delta G^\circ_{C(CH_3)_4} = 61\,930$.

Solution. Conformément aux valeurs citées de ΔG°, on trouve :

$$\Delta G^\circ_{I} = 57\,840 - 58\,770 = -930\,; \quad \Delta G^\circ_{II} = 61\,930 - 58\,770 = 3\,160$$

d'où

$$\lg K_I = \frac{-930}{4{,}576 \cdot 800} = 0{,}254\,; \quad K_I = 1{,}795$$

et

$$\lg K_{II} = -\frac{3\,160}{4{,}576 \cdot 800} = -0{,}8632\,; \quad K_{II} = 0{,}137$$

Soit 1 mole de mélange d'équilibre, qui est constitué par x moles d'*iso*-pentane, y moles de néopentane et $(1 - x - y)$ moles de pentane. Alors

$$K_I = \frac{p_{iso\text{-}C_5H_{12}}}{p_{C_5H_{12}}} = \frac{x \cdot p}{(1 - x - y)\,p} \qquad (a)$$

$$\frac{x}{1 - x - y} = 1{,}795$$

et

$$K_{II} = \frac{p \cdot y}{(1 - x - y)\,p} \qquad (b)$$

$$\frac{y}{1 - x - y} = 0{,}137$$

Il est possible de résoudre le système d'équations obtenu par le procédé ordinaire. Toutefois, pour simplifier les calculs, on effectue la transformation ; introduisons les notations :

$$x + y = u \quad \text{et} \quad 1 - x - y = 1 - u$$

Les équations (a) et (b) prendront alors la forme :

$$K_I = \frac{x}{1 - u}\,; \quad K_{II} = \frac{y}{1 - u}$$

ou

$$K_I\,(1 - u) = x \qquad (c)$$

$$K_{II}\,(1 - u) = y \qquad (d)$$

d'où

$$(K_{II}+K_I)(1-u)=x+y; \quad u=\frac{K_I+K_{II}}{K_I+K_{II}+1}$$

Aux conditions de cet exemple

$$u=\frac{1,795+0,137}{1,795+0,137+1}=\frac{1,932}{2,932}=0,659$$

et conformément aux équations (c) et (d)

$x = 1,795\,(1 - 0,659) = 0,612$ et $y = 0,137\,(1 - 0,659) = 0,0467$

Par conséquent, le mélange d'équilibre renfermera 61,2 % d'*iso*-pentane, 4,7 % de néopentane et 34,1 % de pentane.

2. Calculer la composition d'équilibre du mélange de gaz se formant par conversion du méthane avec la vapeur d'eau à $T = 900$, $p = 1$ et $[H_2O]:[CH_4] = 4:1$. Au cours de la résolution, étudier la possibilité de déroulement des réactions telles que

$$CH_4+H_2O=CO+3H_2, \qquad (I)$$

$$CH_4+2H_2O=CO_2+4H_2, \qquad (II)$$

$$CH_4=C+2H_2, \qquad (III)$$

$$CO+H_2=C+H_2O, \qquad (IV)$$

$$CO+H_2O=CO_2+H_2, \qquad (V)$$

$$2CO=C+CO_2, \qquad (VI)$$

$$CO_2=C+O_2, \qquad (VII)$$

$$CO=C+\frac{1}{2}O_2, \qquad (VIII)$$

$$CO_2=CO+\frac{1}{2}O_2, \qquad (IX)$$

$$H_2O=H_2+\frac{1}{2}O_2 \qquad (X)$$

Pour le calcul se servir des données ci-après:

Réaction	I	II	III	IV	V
K_p	1,306	2,879	3,077	2,356	2,204

Réaction	VI	VII	VIII	IX	X
K_p	5,192	$1,080\cdot10^{-23}$	$7,491\cdot10^{-12}$	$1,442\cdot10^{-12}$	$3,180\cdot10^{-12}$

Admettre qu'en cas d'excès de la vapeur d'eau, le carbone ne se dégage pas

Solution. Le calcul est simplifié, premièrement, parce que parmi les dix réactions quatre restent indépendantes; deuxièmement, pour les réactions (VII-X) les constantes d'équilibre sont si petites que ces réactions se déroulent à un degré insignifiant. Les réactions (III), (IV), (VI) sont exclues en vertu de la condition imposée. De cette manière, tout le calcul peut être réduit au calcul de l'équilibre des

réactions

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \qquad (I)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (V)$$

Désignons par x le nombre de moles de CH_4 ayant réagi d'après l'équation (I), et par y, le nombre de moles de CO ayant réagi selon l'équation (V). Alors

$$\begin{aligned} n_{CH_4} &= 1 - x \\ n_{CO_2} &= y \\ n_{H_2O} &= 4 - x - y \\ n_{H_2} &= 3x + y \\ n_{CO} &= x - y \\ \hline \sum n_i &= 5 + 2x \end{aligned}$$

Conformément à l'équation (X.1)

$$K_I = 1{,}306 = \frac{(x-y)(3x+y)^3}{(1-x)(4-x-y)(5+2x)^2} \qquad (a)$$

et

$$K_V = 2{,}204 = \frac{y(3x+y)}{(x-y)(4-x-y)} \qquad (b)$$

Le calcul est réalisé à l'aide de la méthode de sélection:

Valeur de x admise	0,9	0,95	0,92
Valeur de y de l'équation (b)	0,5677	0,5826	0,5735
Deuxième membre de l'équation (a)	0,990	2,530	1,368

On trouve par interpolation: $x \approx 0{,}938$ et $y \approx 0{,}579$. Par conséquent, il y aura dans le mélange d'équilibre:

$$\begin{aligned} 1 - 0{,}938 &= 0{,}062 \text{ mole} = 0{,}90\ \% \text{ de } CH_4 \\ &\ 0{,}579 \text{ mole} = 8{,}42\ \% \text{ de } CO_2 \\ 4 - 0{,}938 - 0{,}579 &= 2{,}483 \text{ mole} = 36{,}11\ \% \text{ de } H_2O \\ 3 \cdot 0{,}938 + 0{,}579 &= 3{,}393 \text{ mole} = 49{,}35\ \% \text{ de } H_2 \\ 0{,}938 - 0{,}579 &= 0{,}359 \text{ mole} = 5{,}22\ \% \text{ de CO} \\ \hline &\text{Au total : } 6{,}876 \text{ mole} \end{aligned}$$

3. Etudier la possibilité de fixation de l'azote à $T = 2\,000$ et 3 500 suivant la réaction

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}H_2 + C = HCN \qquad (I)$$

Peut-on négliger la dissociation de l'hydrogène

$$H_2 = 2H \qquad (II)$$

qui fait diminuer le taux d'utilisation de l'azote?

Pour le calcul se reporter aux données figurant dans le *Tableau 25*.

Tableau 25

Corps	S°_{298}	ΔH°_{298}	C_p
N_2	45,79	0	$6,65+1,00\cdot10^{-3}\cdot T$
H_2	31,23	0	$6,65+0,69\cdot10^{-3}\cdot T$
C	1,40	0	$2,673+2,617\cdot10^{-3}\cdot T-\frac{1,169\cdot10^5}{T^2}$
HCN	48,23	30 900	$10,13+2,08\cdot10^{-3}\cdot T-\frac{2,49\cdot10^5}{T^2}$
H	27,40	51 900	4,97

Solution. Etablir l'équation de la dépendance de la constante d'équilibre par rapport à la température pour la réaction (I):

$$\Delta G^\circ_{298}=30\,900-298,2\,(48,23-0,5\cdot45,79-0,5\cdot31,23-1,40)=$$
$$=30\,900-2\,481=28\,419,$$

$$\Delta a=10,13-(0,5\cdot6,65+0,5\cdot6,65+2,673)=0,807,$$

$$\Delta b=[2,08-(0,5\cdot1,00+0,5\cdot0,69+2,617)]\cdot10^{-3}=-1,382\cdot10^{-3}$$

$$\Delta c'=[(-2,49)-(-1,169)]\cdot10^5=-1,321\cdot10^{-5}$$

De ce fait, en vertu de l'équation (II.24)

$$30\,900=\Delta H^\circ_0+0,807\cdot298,2-0,691\cdot10^{-3}\cdot298,2^2+\frac{1,321\cdot10^5}{298,2}$$

d'où

$$\Delta H^\circ_0=30\,900-240,6+61,5-443=30\,278$$

D'après l'équation (IX.7)

$$28\,419=30\,278-0,807\cdot298,2\cdot2,303\cdot2,47451+$$
$$+0,691\cdot10^{-3}\cdot298,2^2-\frac{0,6605\cdot10^5}{298,2^2}+298,2I$$

d'où

$$I=\frac{28\,419-30\,278+1\,371-61,5+0,7}{298,2}=-\frac{548,8}{298,2}=-1,84$$

Après la substitution dans l'équation (IX.6), l'équation cherchée a la forme:

$$\lg K_{\mathrm{I}}=-\frac{30\,278}{4,576T}+\frac{0,807}{1,987}\lg T-\frac{1,382\cdot10^{-3}}{9,150}T+\frac{1,321\cdot10^5}{9,150T^2}+\frac{1,84}{4,576}$$

ou

$$\lg K_{\mathrm{I}} = -\frac{6\,617}{T} + 0{,}406 \lg T - 0{,}000151T + \frac{14\,437}{T^2} + 0{,}4022$$

Déduire l'équation de la dépendance de la constante d'équilibre par rapport à la température pour la réaction (II):

$$\Delta G^\circ_{298} = 103\,800 - 298{,}2\,(2 \cdot 27{,}40 - 31{,}23) = 96\,770$$

En conformité avec l'équation (II.24)

$$103\,800 = \Delta H^\circ_0 + 3{,}29 \cdot 298{,}2 - 0{,}345 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}2^2$$

d'où

$$\Delta H^\circ_0 = 103\,800 - 981 + 31 = 102\,850$$

D'après l'équation (IX.7)

$$96\,770 = 102\,850 - 3{,}29 \cdot 298{,}2 \cdot 2{,}303 \cdot 2{,}47451 + \\ + 0{,}345 \cdot 10^{-3} \cdot 298{,}2^2 + 298{,}2I$$

d'où

$$I = \frac{96\,770 - 102\,850 + 5\,591 - 31}{298{,}2} = \frac{-520}{298{,}2} = -1{,}744$$

Conformément à l'équation (IX.6), l'équation cherchée a la forme

$$\lg K_{\mathrm{II}} = -\frac{103\,800}{4{,}576T} + \frac{3{,}29}{1{,}987} \lg T - \frac{0{,}345 \cdot 10^{-3}}{9{,}150} T + \frac{1{,}744}{4{,}576}$$

ou

$$\lg K_{\mathrm{II}} = -\frac{22\,684}{T} + 1{,}656 \lg T - 0{,}0000377T + 0{,}3812$$

D'après les équations déduites $\lg K = \varphi(T)$, calculer les constantes d'équilibre.

A $T = 2\,000$

$$\lg K_{\mathrm{I}} = -\frac{6\,617}{2\,000} + 0{,}406 \cdot 3{,}30103 - 0{,}000151 \cdot 2\,000 + \\ + \frac{14\,437}{2\,000^2} + 0{,}4022 = -3{,}385 + 1{,}340 - 0{,}302 + 0{,}004 + 0{,}4022 = \\ = -1{,}8643 = \bar{2}{,}1357$$

$$K_{\mathrm{I}} = 0{,}0137$$

$$\lg K_{\mathrm{II}} = -\frac{22\,684}{2\,000} + 1{,}656 \cdot 3{,}30103 - 0{,}0377 \cdot 2\,000 + 0{,}3812 = \\ = -11{,}342 + 5{,}466 - 0{,}0754 + 0{,}3812 = -5{,}5702 = \bar{6}{,}4298$$

$$K_{\mathrm{II}} = 2{,}69 \cdot 10^{-6}$$

Il résulte des données obtenues qu'à $T = 2\,000$, il est possible de négliger la dissociation de l'hydrogène.

Déterminer le rendement en HCN :

$$K_{\mathrm{I}}=\frac{x}{(0{,}5-0{,}5x)^{0,5}\,(0{,}5-0{,}5x)^{0,5}} \quad \text{ou} \quad 0{,}0137=\frac{x}{0{,}5-0{,}5x}$$

d'où

$$0{,}0068-0{,}0068x=x \quad \text{et} \quad x=\frac{0{,}0068}{1{,}0068}=0{,}00675\approx 0{,}7\ \%\ \text{de HCN}$$

Réaliser le calcul à $T = 3\,500$:

$$\lg K_{\mathrm{I}}=-\frac{6\,617}{3\,500}+0{,}406\lg 3\,500-0{,}000151\cdot 3\,500+$$

$$+\frac{14\,437}{3\,500^2}+0{,}4022=-1{,}890+1{,}439-0{,}5285+0{,}0012+0{,}4022=$$

$$=-0{,}5771=\bar{1}{,}4229$$

$$K_{\mathrm{I}}=0{,}265$$

de ce fait

$$0{,}265=\frac{x}{0{,}5-0{,}5x} \quad \text{et} \quad x=\frac{0{,}1325}{1{,}1325}=0{,}117=11{,}7\ \%$$

$$\lg K_{\mathrm{II}}=-\frac{22\,684}{3\,500}+1{,}656\lg 3\,500-0{,}0000377\cdot 3\,500+0{,}3812=$$

$$=-6{,}483+5{,}869-0{,}1320+0{,}3812=-0{,}3628=\bar{1}{,}6372$$

et

$$K_{\mathrm{II}}=0{,}434$$

Etant donné que

$$K_{\mathrm{II}}=\frac{(2x)^2}{1-x}\left(\frac{p}{1+x}\right)^{2-1}=\frac{4x^2}{1-x^2}$$

on a :

$$0{,}434=\frac{4x^2}{1-x^2} \quad \text{et} \quad 0{,}434-0{,}434x^2=4x^2$$

d'où

$$x=\sqrt{\frac{0{,}434}{4{,}434}}=0{,}313$$

Par conséquent,

$$\frac{2\cdot 0{,}313}{1+0{,}313}\cdot 100=\frac{62{,}6}{1{,}313}=47{,}7\ \%\ \text{de H}$$

Le résultat démontre qu'à $T = 3\,500$ il est impossible de négliger la dissociation de l'hydrogène. Désignons par x le nombre de moles de N_2 ayant réagi d'après l'équation (I) et par y, le nombre de moles de H_2 ayant réagi selon l'équation (II). On aura alors pour le mélange

d'équilibre :

$$\begin{aligned} n_{N_2} &= 0{,}5 - x \\ n_{H_2} &= 0{,}5 - x - y \\ n_{HCN} &= 2x \\ n_H &= 2y \\ \hline \sum n_i &= 1 + y \end{aligned}$$

C'est pourquoi

$$0{,}265 = \frac{2x}{\sqrt{0{,}5 - x}\sqrt{0{,}5 - x - y}}$$

et

$$0{,}434 = \frac{4y^2}{(0{,}5 - y - x)(1 + y)}$$

On trouve à l'aide de la méthode de sélection :

$$x \approx 0{,}04 \quad \text{et} \quad y \approx 0{,}187$$

c'est-à-dire que le mélange d'équilibre contient (%) : N_2 — 38,8 ; H_2 — 23,0 ; HCN — 6,7 et H — 31,5.

Problèmes

1. Durant le processus d'obtention du gaz à air se déroulent les réactions suivantes :

$$C + O_2 = CO_2 \qquad \text{(I)}$$

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO \qquad \text{(II)}$$

$$C + CO_2 = 2CO \qquad \text{(III)}$$

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 \qquad \text{(IV)}$$

La dépendance de K_{I} et K_{II} par rapport à la température peut être représentée par les équations approchées :

$$\lg K_{\mathrm{I}} = \frac{20\,600}{T} + 0{,}153$$

et

$$\lg K_{\mathrm{II}} = \frac{5\,794}{T} + 4{,}680$$

En vertu des valeurs des constantes d'équilibre à T = 600, 800, 1 000 et 1 200, tirer les conclusions sur le déroulement de la réaction envisagée.

2. L'isomérisation de l'heptane normal peut évoluer dans les sens suivants:

n-heptane=2-méthylhexane	(I)
n-heptane=3-méthylhexane	(II)
n-heptane=3-éthylpentane	(III)
n-heptane=2,2-diméthylpentane	(IV)
n-heptane=2,3-diméthylpentane	(V)
n-heptane=2,4-diméthylpentane	(VI)
n-heptane=3,3-diméthylpentane	(VII)
n-heptane=2,2,3-triméthylbutane	(VIII)

En s'appuyant sur les données spectroscopiques, on a trouvé les constantes d'équilibre suivantes de ces réactions:

T	400	600	800	T	400	600	800
K_{I}	3,68	1,77	1,24	K_{V}	9,57	2,88	1,55
K_{II}	3,87	2,36	1,85	K_{VI}	2,46	0,60	0,30
K_{III}	0,40	0,29	0,25	K_{VII}	3,16	0,80	0,43
K_{IV}	4,73	0,74	0,31	K_{VIII}	2,09	0,38	0,17

Calculer la composition du mélange d'équilibre et tirer les conclusions des données obtenues.

3. En tenant compte des résultats de la résolution de l'exemple 2 vérifier la validité de la supposition à base de ce calcul, concernant l'impossibilité du dégagement de carbone.

4. Pour la réaction d'hydrogénation des hexènes ($p = 1$, $t = 350$ à 450)

$$C_6H_{12} + H_2 = C_6H_{14} \qquad \text{(I)}$$

on a déduit l'équation

$$\lg K_p = \frac{6\,366}{T} - 2{,}961 \lg T + 0{,}0_3 7668T - 0{,}0_6 1764T^2 + 0{,}11 \qquad \text{(a)}$$

Dans ce processus peuvent se dérouler les réactions suivantes:

1-hexène + H_2 = *n*-hexane	(II)
2-hexène *cis* + H_2 = *n*-hexane	(III)
2-hexène *trans* + H_2=*n*-hexane	(IV)
3-hexène *cis* + H_2 = *n*-hexane	(V)
3-hexène *trans* + H_2=*n*-hexane	(VI)

1. Démontrer qu'il existe entre les constantes d'équilibre des réactions (I-VI) la relation

$$\frac{1}{K_{I}} = \sum_{II}^{VI} \frac{1}{K_i}$$

2. A l'aide de cette relation, calculer les valeurs de $\lg K_p$ à $T = 600$, 700 et 800; comparer les résultats obtenus avec les valeurs expérimentales. Les potentiels isobares de formation des réactifs figurent dans le *Tableau* 26.

Tableau 26

T	ΔG_T°					
	n-C_6H_{14}	1-C_6H_{12}	*cis*-2-C_6H_{12}	*trans*-2-C_6H_{12}	*cis*-3-C_6H_{12}	*trans*-3-C_6H_{12}
600	43,02	54,57	52,7	52,5	53,7	53,3
700	57,98	66,25	64,5	64,3	65,7	65,2
800	73,08	78,02	76,4	76,3	77,7	77,3

5. En admettant que lors de la conversion du méthane par le dioxyde de carbone en présence du carbone, il faut tenir compte des réactions telles que

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \qquad (I)$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \qquad (II)$$

et

$$CO_2 + C = 2CO \qquad (III)$$

déterminer la composition du mélange d'équilibre à $t = 700$ et 900, pour $[CO_2]:[CH_4] = 1:1$ et $5:1$ et sous $p = 1$ et 20.

Pour le calcul mettre en jeu les données suivantes:

à $t = 700$

$$(K_p)_I = 12{,}95\,; \quad (K_p)_{II} = 0{,}64 \quad \text{et} \quad (K_p)_{III} = 0{,}915$$

à $t = 900$

$$(K_p)_I = 2451{,}7\,; \quad (K_p)_{II} = 1{,}35 \quad \text{et} \quad (K_p)_{III} = 36{,}5$$

Effectuer le même calcul pour la conversion en l'absence du carbone.

En partant des résultats obtenus, tirer la conclusion sur l'influence de la température, du rapport $[CO_2]:[CH_4]$ et de la pression sur la composition des produits de conversion.

RÉPONSES AUX PROBLÈMES*

CHAPITRE PREMIER

2. $A = -596$ cal; $A_2 - A_1 = 236$ cal.
3. $t = 24$ °C.
4. $A = -2\,920$ cal.
5. $\Delta U = 457{,}9$ kcal/kg.
6. 1) $A = 47\,000$ atm·cm³; 2) non, car la divergence (23 %) dépasse sensiblement l'erreur des données expérimentales.
7. $A = -529\,500$ kgm/m³ = 1,44 kWh/m³ = 1,93 ch (métr.)·h/m³ = = 687 kWh/m³ de O_2.
8. C'est possible.
9. $Q = 42{,}8$ kcal.
10. $Q_V = 781\,100$ cal/mole.

CHAPITRE II

Paragraphe 1

1. $\Delta H = 10{,}519$ kcal/mole.
2. $\Delta H = -11{,}21$ kcal/mole.
3. $\Delta H = -22{,}03$ kcal/mole.
4. $\Delta H = -73{,}3$ kcal/mole.
5. $\Delta H = -189{,}60$ kcal/mole; $\Delta H = -153{,}3$ kcal/mole.
6. $\Delta H = -483{,}2$ kcal/mole.
7. Non, car la différence entre Q_p et Q_V (0,546 kcal/mole) sort des limites de l'exactitude des valeurs des chaleurs de combustion de C et CO.
8. $\Delta H = -2{,}80$ kcal/mole; coïncidence dans les limites d'exactitude de l'expérience.
9. 0,184; −29,83; −30,037 kcal/mole.
10. $\Delta H = -820{,}3$ kcal/mole.
11. $\Delta H = -14{,}179$ kcal/mole (0,6 %).
12. $\Delta H = -114{,}89$; −39,65; −99,73 kcal/mole.
13. $\Delta H = 13{,}51$ kcal/mole (0,24 kcal/mole, 1,75 %).
14. 1) $\Delta H = 6{,}57$ kcal/mole; 2) $\Delta H = 12{,}13$ kcal/mole; 3) $\Delta H = 18{,}70$ kcal/mole.
15. $\Delta H \approx 0{,}67$ kcal.
16. $\Delta H = 1{,}17$ kcal/mole.
17. $\Delta H = 0{,}45$ kcal/mole.

---

*) On indique entre parenthèses la divergence entre les valeurs calculées et celles figurant dans l'énoncé du problème.

18. $\Delta H = -2{,}39$ kcal/mole.
19. $\Delta H = -188{,}84$ kcal/mole (4,91 kcal/mole; 2,5 %).
20. $\Delta H = -54{,}300$ kcal/mole.
21. $\Delta H = -99{,}58$ kcal/mole (0,13 kcal/mole, 0,13 %).
22. $\Delta H = -24{,}6$ kcal/mole.
23. 1) $\Delta H = 12{,}49$ kcal/mole; 2) $\Delta H = -337{,}23$ kcal/mole.
24. $\Delta H = -30{,}73$ kcal/mole (0,39 kcal/mole; 1,3 %).
25. 2,9 : 1,0.
26. 30 130 kcal.
27. 1) 2,83 : 1 ; 2) 3,11 : 1.

Paragraphe 2

1. $\Delta H = -18{,}6$ kcal/mole (8,1 %).
2. $\Delta H = 203{,}1$ kcal/mole (1,2 %).
3. $\Delta H = -117{,}6$ kcal/mole (4,4 %).
4. $\Delta H = 44{,}38$ kcal/mole (3,38 %); $-51{,}48$ kcal/mole (1,25 %).
5. $\Delta H = -103{,}6$ kcal/mole (0,8 %).
6. $\Delta H = -530$ kcal/mole (0,11 %).
7. $\Delta H = -537{,}5$ kcal/mole (0,2 %).
8. $\Delta H = -1\,232{,}8$ kcal/mole.

Paragraphe 3

1. 246 kcal.
2. Non, car la divergence ($\sim$9 %) se trouve hors des limites des erreurs d'expérience.
3. $C_p = 17{,}66 + 2{,}40 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5{,}16 \cdot 10^5 \cdot T^2$; $(C_p)_{500} = 16{,}80$ cal/mole·°K (1,1 %).
4. $C_p = 20{,}0$ cal/mole·°K.
5. $C_p = 9{,}255 + 12{,}95 \cdot 10^{-3} \cdot T$.
6. $H_{2000} - H_{500} = 12\,100$ cal/mole.
7. $H_{1\,173} - H_{873} = 26\,875$ cal/mole.
8. $H_T - H_{273} = 8{,}63T + 0{,}13 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0{,}84 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2\,675$; $H_{1000} - H_{273} = 6\,170$ cal/mole.
9. 1) $H_T - H_{298} = 8{,}18\ T + 0{,}356 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0{,}66 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 2\,692$; $C_p = 8{,}18 + 0{,}712 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}66 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$;
2) $\Delta H = 2\,578$ cal/mole.
10. $C_p = 7{,}904$; 7,907 cal/mole·°K (0,03 %).
11. $\Delta H = 2\,076$ cal/mole (0,4 %).
12. 1) $C_p = 8{,}118$ cal/mole·°K (0,38 %); 2) $C_p = 8{,}117$ cal/mole·°K (0,39 %).
13. $C_p = 27{,}15$ cal/mole·°K (0,6 %).
14. 1) $C_p = 2{,}25 + 168{,}93 \cdot 10^{-3} \cdot T - 63{,}15 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$; 2) $C_p = 64{,}58$ cal/mole·°K (0,59 %).
15. Structure en chaîne, car pour C_1 la divergence constitue 0,5 %, et pour C_2 et C_3, 35,3 et 43,9 % respectivement.
16. $C \approx 0{,}39$ cal/g-atome·°K (1,5%).

Paragraphe 4

1. $t \approx 2\,400$ °C.
2. $\Delta t = -300$ °C.
3. $\Delta t = 140$ °C.
4. $t = 450$ °C.
5. $\Delta t = 510$ °C.

Paragraphe 5

1. $C_p = 7{,}94$ cal/mole·°K (1,9 %).
2. 1) $\Delta C_p = -4{,}627 + 31{,}8 \cdot 10^{-3} \cdot T - 55{,}47 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$; 2) $C_p = 6{,}54$ cal/mole·°K (0,3 %).
3. $T \approx 1\,420$ °K.
4. L'effet thermique diminue avec l'élévation de température (sa valeur absolue augmente, car dans ce cas $\Delta C_p < 0$). La vitesse de chute de ΔH décroît pour autant que diminue la valeur absolue de ΔC_p.
5. $\Delta H = -10\,440$ cal/mole.
6. $Q_V \approx -26\,306$ cal/mole.
7. 1) $\Delta H = 41\,942 - 2{,}53 \cdot T - 4{,}1915 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0{,}525 \cdot 10^5}{T}$;
2) 383,4 kcal.
8. $\Delta H - 53\,880$ cal/mole.
9. $\Delta H = 34\,550 + 16{,}64 \cdot T - 5{,}66 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1{,}26 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$;
a) 45 660 cal/mole (70 cal/mole; 0,15 %); b) 45 460 cal/mole (0,18 %); c) 47 750 cal/mole (4,7 %).
10. $\Delta H = -13\,170$ cal/mole.

CHAPITRE III

Paragraphe 1

7. $\frac{C_p}{C_V} = 1{,}384$.
10. $\sim 0{,}006$ °K.
11. $\Delta T = 0{,}46$ °K.
12. $\Delta S = 0{,}537$ cal/°K.
13. $\Delta S = 29{,}8$ cal/°K.
14. $(\partial S/\partial V)_T = 3{,}36$ mm Hg/°K.
15. $(\partial S/\partial T) = 0{,}0434$ cal/g·K^2.
16. $\Delta S = 0{,}02325$ cal/°K.
19. $\Delta S = 42{,}80$ cal/mole·°K.
20. $\Delta S = 0{,}58$ cal/°K.
21. $\Delta S = 0{,}038$ cal/°K.
23. $\Delta S = 19{,}1$ cal/°K.
24. $\Delta S = 10{,}67$ cal/°K.
25. $V = 2\,000$ dm^3.
26. $\Delta S = 0{,}577$ cal/°K.
27. $\Delta S = 10{,}3$ cal/°K.
28. $\Delta S = -23{,}6$ cal/mole·°K.
30. $\Delta S = 0{,}07$ cal/°K.
32. $\Delta S = 3{,}20$ cal/°K.
33. 1) $\Delta S = 1{,}377$ cal/°K; 2) $\Delta S = 0$; 3) $\Delta S = 0{,}688$ cal/°K.
34. $\Delta S \approx 15$ cal/°K.
35. $\Delta S = 0{,}065$ cal/°K.
36. 1) $A = 198.7$ cal; 2) $T = 345{,}5$ °K.
37. $\Delta S = 0{,}031$ cal/°K.
38. $\Delta S = -28{,}3$ cal/°K.
39. $\Delta S = -25{,}26$ cal/°K; $A = 5\,820$ cal.
40. $\Delta S = -7{,}71$ cal/mole·°K; $S = 14{,}71$ cal/mole·°K (0,78 unité d'entropie); $\Delta S = 75{,}79$ cal/mole·°K.

Paragraphe 2

3. $(\partial \Delta G/\partial P)_T = \Delta V$. Si les valeurs de ΔG sont connues pour un processus donné le long de l'isotherme sous diverses pressions, alors, ayant construit le diagramme $\Delta G = \varphi(p)$ et tracé la tangente, on aura ΔV, le changement de volume durant le processus pour des p et T données.

5. $\Delta F - \Delta G = 0$.

6. 1) $\Delta G = A(p_2 - p_1) + B \ln \frac{p_2 + C}{p_1 + C}$; 2) $\Delta G = 11\,730$ cal.

7. $\Delta G = 20{,}54$ cal.

8. 1) $\Delta G = -73{,}84$ cal/mole. Le processus se déroule de gauche à droite, c'est-à-dire que la vapeur de benzène est une phase stable; 2) $\Delta G = 0$; 3) $\Delta G = 66{,}88$. Ce processus évolue de droite à gauche, c'est-à-dire que le benzène liquide sera une phase stable.

9. $\Delta G = -27{,}8$ cal; $\Delta F = 744$ cal.

10. $A = -410{,}7$ cal.

11. $\Delta G = -26\,110$ cal/mole; $\Delta F = -25\,820$ cal/mole.

12. $\Delta G = 20\,149$ cal/mole.

13. $\Delta G_{298} \approx \Delta F_{298} = 32{,}3$ cal/mole. Du fait que $\Delta G_{298} > 0$, il résulte qu'à $t = 25\,^\circ$C, le soufre orthorhombique sera stable.

14. $\Delta H = -2\,352$ cal/mole (0,3 %).

15. $A = -689$ cal; $\Delta U = 0$; $Q = -689$ cal/mole; $\Delta H = 0$; $\Delta S = -1{,}378$ cal/mole·°K; $\Delta F = -689$ cal/mole; $\Delta G = 689$ cal/mole.

CHAPITRE IV

Paragraphe 1

1. D'après l'équation (IV.1) $p = 77{,}3$ atm (3,4 %); d'après l'équation (IV.2) $p = 81{,}0$ atm (1,25 %); $p = 91{,}6$ atm (14,5 %).

2. La dépendance sera exprimée par une droite.

4. $p = 77{,}5$ atm (3,1 %).

5. 1) $V_{cr} = 3b$; $T_{cr} = 8a/27Rb$; $p_{cr} = a/27b^2$.

6. Dans l'équation $pV = RT + pb - a/TV + ab/TV^2$, il faut négliger le dernier terme et remplacer dans l'avant-dernier terme V par RT/p.

7. $p = 82{,}08$ atm (0,22 %).

8. $Z = Z'\,273{,}2/T$.

9. $V_{H_2} = 40{,}46$ cm^3 (17,2 %).

10. $Z_{cr} = 0{,}375$; $(Z_{cr})_{moy} = 0{,}283$ (24,5 %, tandis que l'écart moyen par rapport à la valeur expérimentale constitue 4,0 %).

12. 1) $p = 535{,}4$ atm (10,8 %); 2) $p = 410{,}6$ atm (31,6 %).

13. $p = 197{,}6$ atm (1,2 %).

14. $p = 474$ atm (5,2 %).

Paragraphe 2

1. 1) $\Delta G = 773$ cal; 2) $\Delta G = 1\,303$ cal.

2. $f = 81{,}2$ atm (1,2 %).

3. $a = 2{,}079 \cdot 10^6$ (8,2 %), $b = 41{,}42$ (3,18 %); $f = 36{,}31$ atm (0,14 %), 66,22 (0,42 %), 91,20 (0,53 %), 114,0 (1,5 %), 137,4 atm (3,6 %).

4. $f = 83{,}2$ atm (1,2 %).

5. $f = 116{,}3$ atm.

6. $f = 80{,}1$ atm (2,6 %).

7. $f = 48{,}06$ et 42,26 atm.

8. $f = 1{,}61$ atm ; la divergence se trouve bien loin hors des limites de l'erreur de l'équation $p = \varphi(t)$.
9. $f = 326$ atm.

Paragraphe 3

1. Il s'ensuit de l'équation déduite que sous basses p et à hautes T : 1) $C_p - C_V > R$; 2) la différence entre C_p, C_V et R s'accroît avec la pression à peu près proportionnellement à la pression et d'autant plus que la température est plus basse ; 3) cette différence est d'autant plus importante que a est plus grand, c'est-à-dire que plus facile est la compression du gaz.
2. $C_p^\circ = 34{,}4$ cal/mole·°K ; la différence entre $C_{p=1}$ et C_p° (0,307) se trouve hors des limites des erreurs d'expérience.
3. 1) $C_p = 10{,}73$ cal/mole·°K (0,5 %) ; 2) $C_p = 11{,}44$ cal/mole·°K (5,9 %).
4. $C_p - C_V = 2{,}47$ cal/mole·°K (5,0 %).
5. $C_p = 10{,}76$ cal/mole·°K (0,4 %).
7. Non, puisque conformément à l'équation (IV.4), $(\partial^2 V/\partial T^2)_p = 0$.
8. $C_p = 1{,}13$ kcal/(kg·°K) (5,8 %).
9. $(\partial C_p/\partial p)_T = 0{,}010$ cal/(mole·°K·atm).

Paragraphe 4

2. $\Delta H = 6{,}21$ cal/mole. Cette valeur constitue ~4,6 % de la valeur figurant dans l'énoncé, ce qui dépasse l'erreur d'expérience et de ce fait, il convient de la tenir en compte.
4. $\Delta H = 1\,600$ cal/mole.
5. $\Delta H = -588$ cal.

Paragraphe 5

1. $\mu = 0{,}244$ °K/atm (2,1 %).
2. $\mu = 0{,}179$ °K/atm (5,9 %).
4. $t_{inv} = -117{,}9$ et $422{,}5$ °C.
5. $\mu = 0{,}180$ °K/atm ; a) 6,5 % ; b) 23,7 %.
6. $T_{inv} = 697$ °K.
7. $\Delta t = -92$ °C.
8. $\Delta t = 30{,}3$ °C (6,4 °C).

CHAPITRE V

Paragraphe 1

1. $\Delta H = 120$ cal/g-atome.
2. $\Delta H = 4\,250$ cal/mole (7,4 %).
3. Les données expérimentales fournissent des valeurs qui s'accordent mutuellement, car d'après l'équation $T_{fus} = \varphi(p)$ $(\partial T_{fus}/\partial p)_{p=1} = 0{,}026338$ et en vertu de l'équation (V.1) $(\partial T_{fus}/\partial p)_{p=1} = 0{,}02637$.
4. Le volume de 10 kg d'étain au point de fusion est égal à 1,43 dm³ ; par conséquent, une partie de l'étain liquide (30 cm³) débordera, c'est-à-dire que le récipient ne convient pas à la fusion de cette quantité de métal.
5. Il est impossible de négliger la variation de ΔH_{fus} en fonction de la pression, car la divergence entre $(\Delta H_{fus})_{p=1}$ et $(\Delta H_{fus})_{p=2\,500}$ constitue 14, ce qui se trouve, probablement, hors des limites de l'erreur de données expérimentales.
6. $p = 3\,580$ atm. La divergence considérable (11,6 %) est expliquée par l'inexactitude les admissions faites dans un si grand intervalle de pressions.

7. $\Delta H = 116{,}8$ kcal/kg (0,7 %).

8. 1) $$\Delta H = 264{,}5 \frac{pT_{\text{p.éb.n.}}}{T} \cdot \frac{\rho^{\text{l}} - \rho^{\text{g}}}{\rho^{\text{l}} \cdot \rho^{\text{g}}} \left[A - B \left(\frac{T - T_{\text{p.éb.n.}}}{T_{\text{p.éb.n.}}} \right) \times \right.$$
$$\left. \times \left(\frac{T + T_{\text{p.éb.n.}}}{T_{\text{p.éb.n.}}} \right) \right] + C \left(\frac{T - T_{\text{p.éb.n.}}}{T_{\text{p.éb.n.}}} \right)^2 \left(\frac{2T + T_{\text{p.éb.n.}}}{T_{\text{p.éb.n.}}} \right).$$

2) $\Delta H = 3\,110$ cal/mole.

9. $\Delta H = 7\,577$; 7 362; 7 023; 6 693; 6 219; 5 707; 5 128; 4 304; 3 373; 2 682; 1 951; 1 407 cal/mole.

10. A $t = 100$ °C; 1) 539,3 kcal/kg (0,07 %); 2) 547,7 kcal/kg (1,63 %); 3) 547,9 kcal/kg (1,67 %).

A $t = 369$ °C: 1) 248,0 kcal/kg (113 %); 2) 467,1 kcal/kg (309 %); 3) 550 kcal/kg (372 %). Ainsi donc, à $t = 369$ °C; il ne faut pas introduire dans le calcul des simplifications quelconques.

11. $\Delta H = 130$ cal/mole (94 cal/mole).

12. Non, car ΔH_{vap} s'accroît avec la température.

14. $\partial p/\partial T = 19{,}3$ mm Hg/°K (11 %).

15. $\partial T/\partial p = 0{,}0353$ °K/mm Hg (10 %).

16. Non, car $\partial p/\partial T = 0{,}0351$ diffère de la valeur exacte (cf. solution de l'exemple 2) de 1,3 %, ce qui dépasse sensiblement l'erreur de la valeur de ΔH_{vap}.

17. 124,1 kcal/kg.

18. 1) $t = -77{,}8$ °C; $p = 45{,}7$ mm Hg; 2) $\Delta H = 1\,380$ cal/mole (2,1 %).

19. La divergence des valeurs de $\partial p/\partial T$ constitue 3,3 %.

20. $S = 46{,}1$ cal/mole·°K.

21. $\Delta S \approx 26$ cal/mole·°K.

22. 2) $t \approx 1\,100$ °C (20 °C); 3) $p \approx 60$ mm Hg.

23. 1) $p = 83$ mm Hg et $T = 90$ °K; 2) $\Delta H_{\text{subl}} = 2\,320$ cal/mole; $\Delta H_{\text{vap}} = 2\,070$ cal/mole; $\Delta H_{\text{fus}} = 250$ cal/mole.

24. $\lg p = -8\,730/T + 7{,}92$; $\Delta H = 40\,000$ cal/mole.

25. $\Delta H = 273$ cal/mole (18 %); $\Delta H = 218$ cal/mole (2,7 %).

26. $t \approx 113$ °C.

27. $p = 205$ mm Hg.

28. $t = 65{,}4$ °C (0,7 °C).

29. $\Delta H = 181{,}8$ cal/mole.

30. $p = 66{,}8$ mm Hg (11,3 %).

31. Non, car la divergence entre $\partial p/\partial T$ et $\Delta p/\Delta T$ constitue 2,2 %.

32. $V = 1{,}823$ dm^3.

33. La moyenne arithmétique $(\Delta H_{\text{vap}})_{\text{p.éb.n.}}/T_{\text{p.éb.n.}}$ pour 15 corps est égale à 21,3 cal/mole·°K.

34. $p \approx 343$ mm Hg (2 %).

35. $t = 39$ °C (0,59 °C).

36. Seulement en première approximation, car ayant admis $\Delta S_{\text{p.éb.n.}} = 21$ cal/mole·°K, on aura $t_{\text{p.éb.n.}} = 2{,}6$ °C.

37. Pour H_2S (l).

Paragraphe 2

1. p, atm	5	10	20	30	40	50	60
t, °C	114,0	139,8	169,8	189,6	204,8	217,5	228,2

La divergence arithmétique moyenne entre les résultats du calcul et les valeurs imposées dans l'énoncé constitue environ 2,2 °C, ce qui se trouve bien loin hors des limites d'exactitude des données expérimentales. Ceci est conditionné par le fait que l'admission sur laquelle est basée l'équation (V.5) devient inexacte aux hautes températures.

2. 1) $t = 163{,}2$ (0,5 °C); 2) $p = 112{,}5$ mm Hg (0,0 %).
3. 1) $\lg T_{CH_3OH} = 1{,}016 \lg T_{H_2O} - 0{,}08281$; 2) $\Delta_{moy} = 0{,}3$ °C; $\Delta_{moy} = 0{,}6$ °C.
5. $(\Delta H_{vap})_1 = \text{const}\ (\Delta H_{vap})_2$.
6. $T_1 = [(T_1)_{p.éb.n.} / (T_2)_{p.éb.n.}] T_2$.
7. $t = 91{,}5$ °C (0,9 %).
8. 1) $1/T_{CH_3OH} = 1{,}121\ (1/T_{H_2O}) - 0{,}000052$; 2) $\Delta_{moy} = 0{,}2$ °C; $\Delta_{moy} = 1{,}2$ °C.
9. a) 270,1 cal/g (2,8 %); b) 270,3 cal/g (2,8 %); c) 270,5 cal/g (2,9 %).
10. a) 206,4 cal/g (46,1 %); b) 205,7 cal/g (45, 6 %); c) 205,0 cal/g (45,1 %).
11. La divergence moyenne constitue 17 mm Hg.
12. $p \approx 198{,}6$ mm Hg.
14. $t_{p.éb\ n.} \approx 155$ °C; $p_{t=72} \approx 48$ mm Hg.

Paragraphe 3

1. $a = 1{,}79 \cdot 10^7$; $b \approx 117{,}8$.
2. $p_{cr} = a/4e^2b^2$; $V_{cr} = 2b$; $T_{cr} = a/4Rb$.
3. $(\partial V/\partial p)_T = \infty$.
4. $(\rho^l + \rho^g)/2 = 0{,}1583 - 0{,}00228t$ (g/cm³).
5. $t_{cr} = 239{,}2$ °C. La bonne coïncidence avec la valeur figurant dans l'énoncé est conditionnée par la compensation des erreurs, car la valeur de $t_{p.éb.n.}$ imposée dans l'énoncé diffère de la valeur la plus exacte de 12,6 °C (68,2 °C au lieu de 55,6 °C).
6. 1) $p_{cr} = 48{,}4$ atm; 2) $p_{cr} = 48{,}0$ atm; 3) $p_{cr} = 49{,}0$ atm. Par conséquent, la première et la deuxième équation sont plus précises.
7. $t_{cr} \approx 147$ °C.
8. $t_{cr} = 30{,}0$ °C (2,2 °C).
9. $\rho_{cr} = 0{,}284$ g/cm³ (2,9 %); $t_{cr} = 279{,}3$ °C (0,7 °C); $p_{cr} = 28{,}6$ atm (4,7 %).
10. $\rho_{cr} = 0{,}286$ g/cm³ (3,4 %).

Paragraphe 4

1. $C^g_{équil} = -1{,}044$ kcal/kg·°K (7,6 %).
2. $\Delta C_{équil} \approx -33$; -33; -39 cal/mole·°K.
3. $C^g_{équil} = -0{,}93$ cal/g·°K (17,7 %; 10,9 %).
4. $\partial \Delta H/\partial T = 1{,}95$ cal/mole·°K.
5. $\Delta H = 87{,}5$ cal/g (4,8 %).
6. 1) $\Delta H/T = 151{,}3 - 25{,}5 \ln T$; 2) 1,9 %; 32,5 %. Une plus grande erreur à $T = 295$ °K est conditionnée par le voisinage du point critique ($T_{cr} = 305{,}6$ °K).
7. 1) $\Delta H_{vap}/T = -3{,}006 \ln T - 0{,}098548T + 51{,}766$; 2) 2 022 cal/mole (0,4 %).
8. 1) $K \approx 0{,}361 + 0{,}074n$; 2) $\Delta H = 3\,727$ cal/g (6,1 %); 3) 5 233 (1,74 %). 61,86 cal/g (2,1 %).

CHAPITRE VI

Paragraphe 1

1. Le volume s'accroît de 33,8 fois.
2. De 19,9 fois, ce qui diffère de 4,1 % de la valeur expérimentale.
3. $p = 502$ atm (2,8 %).

4. $t = 138$ °C.
5. $V = 105$ cm³ (1 %).
6. $V = 63{,}6$ cm³ (7,6 %).
7. 1) $V = 107{,}0$ cm³ (0,94 %); 2) $p = 288{,}9$ (3,7 %).
8. Etant donné que l'isotherme $\tau = 1{,}45$ a un minimum (cf. fig. 31), il est impossible de déterminer p d'après les données imposées; deux solutions sont possibles: $p = 500$ atm ($Z = 1{,}16$) et $p = 240$ atm ($Z = 0{,}8$). Pour trouver une solution univoque il faut introduire des données supplémentaires.
9. $f = 102$ atm.
10. $\Delta H = -22{,}3$ cal/g (0,9 %).
11. $\Delta T \approx -28$ °K.
12. $\Delta C_p = 1{,}3$ cal/mole·°K.
13. $\Delta C_p = 9{,}79$ cal/mole·° K. L'erreur (2,2 %) se trouve dans les limites de l'erreur d'expérience.
14. D'après le diagramme H-S $\Delta t = -85$ °C (15 °C).
15. $\mu = 0{,}26$.

Paragraphe 2

1. $t = 75$ °C (10 °C).
2. $p \approx 17$ atm (9,3 %).
3. $\frac{1}{2}\left(\frac{\rho^l}{\rho_{cr}} + \frac{\rho^g}{\rho_{cr}}\right) \approx 1{,}8 - 0{,}8\frac{T}{T_{cr}}$.
4. $t_{cr} = 503$ °C; $\rho^g = 0{,}288$ mole/cm³ (1,3 %).
5. $\Delta H \approx 91{,}5$ kcal.
6. $t_{cr} = 374{,}2$ °C.
7. $\Delta H = 59{,}1$ cal/g (3,2 %; 1 %).
8. $p \approx 219$ kgf/cm² (0,2 %).
9. $\Delta H \approx 57{,}9$ cal/g (0,4 %).

CHAPITRE VII

Paragraphe 1

1. $\lg N_{AlBr_3} = -590{,}2/T_{AlBr_3}$; $N_{AlBr_3} = 0{,}83$. La confrontation du résultat calculé avec les valeurs expérimentales indique la possibilité de considérer la solution comme idéale jusqu'à $N_{AlBr_3} \approx 0{,}80$.
2. $(\Delta H_{fus})_{o\text{-}C_6H_4(NO_2)_2} = 5\,220$, $(\Delta H_{fus})_{m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2} = 4\,045$ cal/mole. Ces valeurs diffèrent des valeurs expérimentales de ΔH_{fus} figurant dans l'énoncé de 3,8 et 2,6 % respectivement. Prenant en considération l'inexactitude des valeurs expérimentales de ΔH_{fus} et l'admission de l'indépendance de ΔH_{fus} par rapport à T, on pourra considérer les résultats du calcul comme étant tout à fait satisfaisants.
3. $T_{fus} = 1\,073$; $\Delta H_{fus} = 7\,330$ cal/mole (784 °K). 7 130 cal/mole (767 °K); ~7 230 cal/mole$_{(moyen)}$ (0,1 %).
4. $\Delta H = -9\,090$ cal/mole.
5. La solubilité doit diminuer de ~ 7,8 fois (28,1 %).
6. 1) $t_{eut} = 4$ °C et 67 % d'acétophénone;
   2) le cristal sera fondu;
   3) il se trouvera en équilibre la chloracétophénone cristallisée et la solution saturée en chloracétophénone dans un rapport de 1 : 1,82, c'est-à-dire qu'on aura 64,6 % (646 g) de solution contenant 32 % d'acétophénone et 35.4 % (354 g) de chloracétophénone cristallisée;
   4) ~0,30 kg;
   5) tous les trois mélanges commenceront à fondre à $t = t_{eut}$ (4 °C);
   6) il se trouvera en équilibre la chloracétophénone cristallisée et la solution saturée à 61,5 % d'acétophénone; il se trouvera en équilibre l'acétophénone cristallisée et la solution saturée à ~78 % d'acétophénone;

7) $t = 42$ °C; $t = 4$; $t = 16$ °C;
8) 235 g; 613 g;
9) 1 424 g;
10) 84 kg;
11) $(\Delta H_{fus})_1 = 3\,220$ cal/mole, $(\Delta H_{fus})_2 = 5\,520$ cal/mole.

8. Bien que les points en coordonnées $\lg N = \varphi(T^{-1})$ se placent sur la droite, toutefois en prolongeant cette droite jusqu'à $\lg N_{C_6H_5OH} = 0$, on n'arrive pas à l'égalité $\frac{1}{T} = \frac{1}{(T_{fus})_{C_6H_5OH}}$. En outre, la valeur $-4{,}576$ tg α dépasse plusieurs fois $(\Delta H_{fus})_{C_6H_5OH}$. En fait, $\Delta H = -4{,}576\,\frac{10(-0{,}1)}{7{,}0\cdot 0{,}5\cdot 10^{-4}} = 13{,}050$ cal/mole. Par conséquent, même en première approximation, on ne pourra considérer la solution comme idéale. Les résultats exagérés témoignent de l'association importante du phénol.

9. $N_{p\text{-}C_6H_4(CH_3)_2} = 0{,}254$ (1,6 %) au lieu de 0,243 (2, 8%) d'après l'équation (VII.1).

10. $\Delta H = 2\,910$ cal/mole (5,4 %).

11. $M = 87{,}64$ (2,7 %).

12. Le résultat témoigne de la dimérisation des molécules de SO_3 dans le dioxanne-1,4.

13. 3,3 %.

14. 1) $\Delta t = 0{,}67$; 2) Non, ce n'est pas possible en pratique.

15. L'inclinaison de la tangente par rapport à la courbe de cristallisation du toluène (au point de fusion) sera supérieure à l'inclinaison de la tangente par rapport à la courbe de cristallisation de l'hexane à peu près de 1,9 fois.

Paragraphe 2

1. $\Delta V = -2{,}52$ cm³.

2. $(N_{C_2H_4})_{parf} = 0{,}038$; $(N_{C_2H_4})_{exp} = 0{,}022$. Puisque la divergence entre la valeur calculée et expérimentale de $N_{C_2H_4}$ se trouve hors des limites des erreurs d'expérience (conditionnées par la pureté insuffisante de l'alcool, la valeur inexacte de la densité de l'alcool, etc.), on ne peut considérer la solution d'acétylène dans l'alcool comme idéale aux température et concentration imposées.

3. La divergence moyenne entre les valeurs calculées et expérimentales constitue 3 % environ; de ce fait on peut considérer la solution comme idéale.

5. 5,26 g.

6. $(N_{N_2})_{parf} = 17{,}6\cdot 10^{-4}$; 0,260 (2,4 %).

7. 20,7 cm³ (0,5 %); 9,34 g.

8.

Gaz	Gaz se dégageant		Gaz restant dans la solution	
	nm³	%	nm³	%
CO_2	22,92	94,1	4,65	98,5
H_2S	0,13	0,5	0,07	1,5
H_2	0,92	3,8	$<0{,}005$	—
N_2	0,28	1,2	$<0{,}005$	—
CO	0,10	0,4	$<0{,}005$	—
$\sum$	24,35	100	4,72	100

9. $V = 0{,}2$ m³.
10. $K = 1\,620$.
11. $N_{H_2} = 0{,}0678$ (4,5 %).

Paragraphe 3

1. 1) 10 % de phénol ; 35 % d'eau ; 2) la première est supérieure à la deuxième ; 4) $t = 57{,}5$ °C ; 5) dans la première ; 7) 10,5 et 65 % de H_2O ; 8,26 et 17,4 g ; 8) 28 g d'eau ; 9) ~ 500 g d'eau ; 10) ~15,5 g de phénol.
2. 58 % d'eau (0,0 %).
3. 15 % d'aniline (6,2 %).
4. 1) $(g_1 + g_2)/2 = 52{,}87 + 0{,}0263t$, où g_1 et g_2 sont les pourcentages massiques du benzène ; 2) à $t = 75$ °C le système sera homogène.
5. 1) $[C_6H_6]:[H_2O] = 6{,}33 : 1515$ g de C_2H_5OH.
2) solution contenant 10 % de C_6H_6, 50,5 % de C_2H_5OH et 39,9 % de H_2O en équilibre avec la solution renfermant 3,5 % de H_2O, 10,5 % de C_2H_5OH et 86 % de C_6H_6 dans un rapport de 2,8 : 1.
3) ~ 120 g de C_6H_6 + 1 080 g de H_2O ; 90 % de C_6H_6, 7 % de C_2H_5OH, 3 % de H_2O.
4) à partir du benzène pur jusqu'à la solution comportant 91,5 % de C_6H_6, 2,5 % de H_2O et 6 % de C_2H_5OH, et à partir de la solution renfermant 32 % de C_6H_6, 47,5 % de C_2H_5OH et 20,5 % de H_2O dans le sens de la diminution de la concentration en benzène.
6. 50,4 % de C_2H_5OH (6,4 %). En tenant compte de la difficulté (et d'ici de l'inexactitude) à déterminer la composition des mélanges, ainsi que du fait que dans l'équation (VII.9) on a admis à titre de k la valeur obtenue seulement pour une paire de solutions conjuguées, il faut tenir le résultat pour satisfaisant.
8. 1) oui, car la concentration calculée dans la solution saturée diffère de la valeur expérimentale de 2,0 % ;
2) 0,5384 ;
9. 28,58 dm³ ; 95,3 %.
10. 89,8 % ; 99,37 %.

CHAPITRE VIII

Paragraphe 1

1. $p_{N_{CH_2(OCH_3)_2}=0{,}1882} = 290{,}5$ (0,96 %) et $p_{N_{CH_2(OCH_3)_2}=0{,}3588} = 309{,}9$ mm Hg (0,84 %).
2. 1)

$N_{CH_2(OCH_3)_2}$	$p_{CH_2(OCH_3)_2}$, mm	$p_{CH_3COCH_3}$, mm	p, mm
0,1	74,8	312,9	387,7
0,2	142,1	280,7	422,8
0,3	203,2	249,3	452,6
0,4	261,6	218,1	479,7
0,5	316,8	186,5	503,3
0,6	370,6	153,9	524,5
0,7	421,4	119,6	543,7
0,8	478,2	83,1	561,3
0,9	533,7	43,4	577,1

3) pour ces deux compositions la divergence est inférieure à 0,5 %.

3. $p_{C_2H_5Cl} = 770$ mm Hg et $p_{C_2H_5OC_2H_5} = 291$ mm Hg, ce qui diffère des valeurs imposées de 0,3 et 4 % respectivement. Ces résultats se trouvent dans les limites de l'erreur de données expérimentales.

6. $p = 127,5$ mm Hg.

7. 17,08 % molaires d'*ortho*-, 27,23 % molaires de *méta*- et 55,69 % molaires de *para*-xylènes.

8. $p \ll 168,8$ mm Hg, $N^g_{C_6H_6} = 0,505$.

Paragraphe 2

1. $p = 220$ mm Hg.
2. 1) $p = 220$ mm Hg; 2) $p = 145$ mm Hg.
4. 1) $t = 76$ °C; 2) de 15,5 °K.
5. 65,8 %.
6. 1) 83,4 kg; 2) ~10 fois.
7. 125 kg; l'augmentation de la consommation de vapeur d'eau est due au fait qu'au compte de la baisse de température, c'est avant tout la vapeur de liquide distillé qui va être condensée.

CHAPITRE IX

Paragraphe 1

1. $\Delta H° = -7\,700$ cal/mole (4,6 %).
2. $\Delta H° = -103\,410$ cal/mole.
3. 1) $\lg K_1 \approx 1\,640/T - 0,43$; 2) $t \approx 1\,217$ °C.
4. $\Delta H° \approx 4\,010$ cal/mole.
5. $\Delta H° = 32\,600$ cal/mole (23,2 %). La divergence sensible est conditionnée par le fait que les pressions de dissociation sont sous-estimées dans le travail mentionné (ce qui est dû apparemment à une pureté insuffisante du carbonate de calcium).
6. 2,28 kg.
7. $\lg K_p = 1,685$. La divergence considérable est due au fait que c'est la chaleur de réaction à $T = 298$ °K qui sert de base à ce calcul.
8. $K_p = 1,10$ (35 %).
9. $\lg K_p = -8,273$ (8 %).
10. $\Delta G^\circ_{1\,000} = 25\,700$ cal/mole (9 %).
11. $K_p = 11,6 \cdot 10^{-5}$.
12. $\lg K_p = -3\,853/T + 3,562 \lg T - 1,508 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1207 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 4,216$; $\lg K_p = -3,09$; la divergence constitue à peu près 0,3 ou $4,576 \times 500 \cdot 0,3 = 686$ cal.
13. $\Delta H° = -43\,880 - 19,71T + 0,01045 \cdot T^2$; $\Delta H°_{298} = -48\,830$ cal/mole. D'après les valeurs tabulées $\Delta H°_{298} = -49\,250$ cal/mole, ce qui diffère de 0,9 % par rapport à la valeur trouvée.
14. $K_p = 54,3$.
15. $\lg K_p = 9\,070/T - 11,57 \lg T + 3,192 \cdot 10^{-3} \cdot T = 0,05723 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 13,8$ et $\Delta G^\circ = 41\,500 + 22,983\, T \ln T - 14,6064 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,2618 \cdot 10^{-6} \times T^3 - 63T$; $\Delta H°_{298} \approx -47\,000$ cal/mole (4,6 %).
16. $T\Delta S = 18\,100$ cal/mole.
17. $(\Delta H°_{298})_{III} = -7\,590$ cal/mole; $(\Delta H°_{298})_{IV} = -18\,515$ cal/mole.

18. 1) L'élévation de température déplace l'équilibre à gauche; 2) $\Delta H^\circ = -1\,970$ cal/mole (410 cal).

19. $\lg K_p = 3\,953/T - 8{,}550 \lg T + 1{,}7918 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}0014 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 15{,}384$; $\Delta G^\circ = 20\,690$ cal/mole.

20. $\Delta G^\circ_{700} = 126\,570$ cal/mole; $\Delta G^\circ_{1\,000} = 110\,610$ cal/mole.

Paragraphe 2

1. $T = 369{,}6$ °K (1,0 °K).
2. $\Delta G^\circ_{298} = -15\,721$ cal/mole.
3. $\lg K_p = -2{,}00$.
4.

T, °K	300	600	900	1 200	1 500
$\lg K_p$	45,15	20,48	12,24	8,02	5,67
Différence.	0,10	0,42	0,40	0,28	0,38

5. $T \sim 710$ °K (105 °K) et ~ 690 °K (73 °K).
6. $\lg K_p = 7\,155/T - 1{,}75 \lg T - 1{,}8$; $(\lg K_p)_{773} = 2{,}40$.
7. $S^\circ = 54{,}8$ cal/mole·°K.
8. $S^\circ = 49{,}14$ cal/mole·°K.
9. $K_p = 2{,}08 \cdot 10^{-2}$ (19,5 %).
10. $\Delta G^\circ_{298} = 8\,705$ cal/mole; $K_{298} = 4{,}161 \cdot 10^{-7}$.
11. 1) $\Delta G^\circ = 14\,400$ cal/mole (2,1 %); 2) $\Delta G^\circ_{298} = -39\,150$ cal/mole (0,2 %); $\Delta H^\circ_{298} = -48\,790$ cal/mole (0,6 %); $S^\circ_{298} = 56{,}01$ cal/mole·°K [1,71 cal/(mole·degré)].
12. $\lg K_p = 2\,450/T - 6{,}824$.
13. $K_p = 2{,}05 \cdot 10^{-2}$.
14.

T	$\lg K_p$				
	problème	exemple 7			données exactes
		(a)	(b)	(c)	
400	—13,340	—13,371	—13,339	—13,340	—13,285
800	—1,946	—2,108	—1,825	—1,999	—1,963
1 200	1,811	1,646	2,151	1,733	1,757

15. 1) $\Delta G^\circ_{298} = -25\,120$ cal/mole (0,44 %); 2) $S^\circ_{298} = 16{,}3$ cal/mole·°K (0,7).
16. $\Delta H^\circ_{298} = -25\,160$ cal/mole (1,04 %).
17. $K_p = 3{,}787$.

CHAPITRE X

Paragraphe 1

2. $K = 311{,}9$.
3. 21,2 % massiques d'alcool.
4. 1) $(K_p)_{2\,400} = 0{,}00142$; $(K_p)_{3\,000} = 0{,}00855$; 2) $\Delta H \approx 21\,400$ cal/mole (0,9 %). Dans ce cas $\Delta C_p \approx 0$.
5. $K_{III} = 0{,}31$ (0,06).
6. 94,4 % de SO_3.

7. 1) 7,12 % de SO_3; 0,13 % de SO_2; 7,83 % de O_2; 84,92 % de N_2. Le taux de transformation est égal à 0,98;
2) 6,49 % de SO_3; 0,93 % de SO_2; 8,09 % de O_2; 84,49 % de N_2.

8. 37 % de NH_3.

10. $m = 6{,}6 \cdot 10^{-4}$.

11. 1) $\Delta H^\circ \approx 17\,000$ cal/mole $(CH_3COOH)_2$; 2) 1 : 2,3.

Paragraphe 2

1. $p = 3{,}96$ atm.

2.

p, atm	100	300	500	700	900
NH_3 dans le mélange, %	13,4	30,7	41,9	49,9	56,0

Il résulte de la confrontation des résultats trouvés lors de la résolution de l'exemple 2 et du problème en question que la présence des gaz inertes à 40 % entraîne le même effet que la baisse de pression de $p = 300$ à ~ 100 à la composition invariable du gaz.

4. 1) 13,0 % de NH_3; 2) la teneur en gaz inerte s'accroît de 0,26 %; 3) le rapport change dans le plus mauvais sens: au lieu de 2,86 initial, on aura 2,81. (Si l'on avait dans le mélange de départ $[H_2] : [N_2] > 3$, ce rapport augmenterait au cours de la réaction.)

5. 0,836 mole de H_2.

6. Il est indispensable d'abaisser la température de 4 °K.

7. Pour 1 volume de mélange vapeur + gaz, il faut prendre à peu près 3,5 volumes de vapeur d'eau.

8. $x \approx 0{,}091$ (9,1 % de CH_3OH).

9. $p \geqslant 1{,}59$ atm.

10. 1) jusqu'à ~ 750 °K (I); 750 °K (II); 670 °K (III);
2) cette température s'élèvera;
3) l'équation prendra alors la forme:

$$x = \frac{m+n)(pK_p+1) - \sqrt{(m+n)^2(pK_p+1)^2 - 4(pK_p+1)\,n \cdot mpK_p}}{2(pK_p+1)}$$

11. Les conditions sont encore plus défavorables que dans l'exemple 7. On aurait pu prédire d'avance les résultats, car la réaction évolue avec l'accroissement de volume et, de ce fait, la dilution du mélange avec le gaz inerte exerce un effet négatif.

12. $t \leqslant 245{,}5$ °C.

13. La réaction se déroule de gauche à droite $\Delta G^\circ = 2\,443$ cal/mole.

14. $\Delta G^\circ = 14\,255$ cal/mole, ce qui témoigne de l'impossibilité de déroulement de la réaction aux basses températures. Les données expérimentales confirment cette conclusion.

Paragraphe 3

1. Dans l'intervalle de température envisagé les réactions (I), (II) et (IV) se dérouleront pratiquement jusqu'à fond. Pour cette raison, on peut admettre qu'il n'y aura pas d'oxygène dans le mélange d'équilibre et que sa composition ne sera déterminée que par l'équilibre de la réaction (III).

2.

T	Composition du mélange d'équilibre, % molaires								
	n	2-	3-m	3-é	2,2-	2,3-	2,4-	3,3-	2,2,3-
400	3,2	11,9	12,5	1,3	15,3	30,9	7,9	10,2	6,8
600	9,3	16,4	21,8	2,7	6,8	26,6	5,5	7,4	3,5
800	14,1	17,5	26,0	3,5	4,4	21,8	4,2	6,1	2,4

Il s'ensuit des résultats du calcul qu'avec l'élévation de température la stabilité des alcanes à structure normale par rapport à la stabilité de leurs isomères augmente.

4. 2)

T	lg K_p	
	I	(II à IV)
600	2,82	2,87
700	1,32	1,50
800	0,163	0,33

5. Cf. p. 296.

t	Composition du gaz (%)	En présence du carbone				En l'absence du carbone			
		$[CO_2] : [CH_4] = 1 : 1$		$[CO_2] : [CH_4] = 5 : 1$		$[CO_2] : [CH_4] = 1 : 1$		$[CO_2] : [CH_4] = 5 : 1$	
		$p = 1$	$p = 20$	$p = 1$	$p = 20$	$p = 1$	$p = 20$	$p = 1$	$p = 20$
700	CO_2	10,21	18,86	26,70	55,84	4,18	21,21	38,30	47,60
	CO	30,00	9,25	51,15	15,90	44,65	29,60	36,80	27,80
	H_2	47,69	26,69	16,50	8,40	41,75	14,57	14,33	9,90
	CH_4	1,70	10,20	0,19	1,01	6,80	27,95	0,06	3,80
	H_2O	10,40	35,00	5,46	18,85	2,62	6,67	10,51	10,90
900	CO_2	0,63	7,05	1,68	19,91	0,31	4,69	36,00	37,76
	CO	48,73	36,30	81,24	59,65	48,10	46,90	38,90	38,70
	H_2	49,45	40,83	16,63	13,71	50,40	31,32	11,15	10,17
	CH_4	0,35	5,10	0,04	0,57	0,75	9,42	0,00	0,07
	H_2O	0,84	10,72	0,41	6,16	0,44	4,67	13,95	13,30

APPENDICES

Appendice I

Poids atomiques de certains éléments (1971)

Elément	Symbole	Nombre atomique	Poids atomique
Aluminium	Al	13	26,98154
Antimoine	Sb	51	121,75
Argent	Ag	47	107,868
Argon	Ar	18	39,948
Arsenic	As	33	74,9216
Azote	N	7	14,0067
Baryum	Ba	56	137,34
Béryllium	Be	4	9,01218
Bismuth	Bi	83	208,9804
Bore	B	5	10,81
Brome	Br	35	79,904
Cadmium	Cd	48	112,40
Calcium	Ca	20	40,08
Carbone	C	6	12,011
Cérium	Ce	58	140,12
Césium	Cs	55	132,9054
Chlore	Cl	17	35,453
Chrome	Cr	24	51,996
Cobalt	Co	27	58,9332
Crypton	Kr	36	83,80
Cuivre	Cu	29	63,546
Etain	Sn	50	118,69
Fer	Fe	26	56,847
Fluor	F	9	18,9984
Gallium	Ga	31	69,72
Hélium	He	2	4,00260

Suite

Elément	Symbole	Nombre atomique	Poids atomique
Hydrogène	H	1	1,0079
Indium	In	49	114,82
Iode	I	53	126,9045
Iridium	Ir	77	192,22
Lanthane	La	57	138,9055
Lithium	Li	3	6,941
Magnésium	Mg	12	24,305
Manganèse	Mn	25	54,9380
Mercure	Hg	80	200,59
Molybdène	Mo	42	95,94
Néon	Ne	10	20,179
Nickel	Ni	28	58,71
Or	Au	79	196,9665
Osmium	Os	76	190,2
Oxygène	O	8	15,9994
Palladium	Pd	46	106,4
Phosphore	P	15	30,97376
Platine	Pt	78	195,09
Plomb	Pb	82	207,2
Potassium	K	19	39,098
Radium	Ra	88	226,0254
Radon	Rn	86	222
Rhénium	Re	75	186,2
Rhodium	Rh	45	102,9055
Rubidium	Rb	37	85,4678
Scandium	Sc	21	44,9559
Sélénium	Se	34	78,96
Silicium	Si	14	28,086
Sodium	Na	11	22,9877
Soufre	S	16	32,06
Strontium	Sr	38	87,62
Tantale	Ta	73	180,9479
Tellure	Te	52	127,60
Thallium	Tl	81	204,37
Thorium	Th	90	232,0381
Titane	Ti	22	47,90
Tungstène	W	74	183,85
Uranium	U	92	238,029
Vanadium	V	23	50,941
Zinc	Zn	30	65,38
Zirconium	Zr	40	91,22
Xénon	Xe	54	131,30

Appendice II

Corrections pour le calcul approximatif des chaleurs de formation standard, des capacités thermiques et des entropies (à l'état du gaz parfait)

A. Propriétés des corps principaux

Corps	ΔH°_{298}, kcal/mole	Coefficients de l'équation $\Delta C_p = \varphi(T)$			S°_{298}, unités d'entropie
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
Méthane	—17,89	3,79	16,62	—3,24	44,50
Cyclopentane	—18,46	—9,02	109,28	—40,23	70,00
Cyclohexane	—29,43	—11,53	139,65	—52,02	71,28
Benzène	19,82	—4,20	91,30	—36,63	64,34
Naphtalène	35,40	3,15	109,40	—34,79	80,70
Méthylamine	—7,10	4,02	30,72	—8,70	57,70
Diméthylamine	—7,80	3,92	48,31	—14,09	65,20
Triméthylamine	—10,90	3,93	65,85	—19,48	—
Ether diméthylique	—46,00	6,42	39,64	—11,45	63,70
Formamide	—49,50	6,51	25,18	—7,47	—

B. Corrections pour la substitution de l'atome primaire d'hydrogène par les groupes CH_3

Groupe principal	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	S°_{298}, unités d'entropie
Méthane	—2,50	—2,00	23,20	—9,12	10,35
Cyclopentane					
Substitution primaire	—7,04	1,87	17,55	—6,68	11,24
Substitution secondaire					
1,1	—7,55	—0,67	24,29	—10,21	4,63
1,2 (*cis*)	—5,46	—0,01	22,69	—9,46	6,27
1,2 (*trans*)	—7,17	0,28	21,97	—9,18	6,43
1,3 (*cis*)	—6,43	0,28	21,97	—9,18	6,43
1,3 (*trans*)	—6,97	0,28	21,97	—9,18	6,43
Correction supplémentaire pour chaque substitution suivante	7,00	—	—	—	—
Cyclohexane					
Correction pour la croissance du noyau pour chaque atome C additionné	—10,97	—2,51	30,37	—11,79	1,28

Suite

Groupe principal	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	S°_{298}, unités d'entropie
Substitution primaire dans le noyau	—7,56	2,13	18,66	—5,71	10,78
Substitution secondaire dans le noyau					
1,1	—6,27	—2,14	25,69	—10,09	5,18
1,2 (*cis*)	—4,16	—0,65	22,19	—8,84	7,45
1,2 (*trans*)	—6,03	—0,06	22,59	—2,56	6,59
1,3 (*cis*)	—7,18	—0,34	21,49	—7,95	6,48
1,3 (*trans*)	—5,21	0,29	19,29	—7,23	7,86
1,4 (*cis*)	—5,23	0,29	19,29	—7,23	6,48
1,4 (*trans*)	—7,13	—0,72	23,79	—9,91	5,13
Correction supplémentaire pour chaque substitution suivante	—7,00	—	—	—	—
Benzène					
Substitution primaire	—7,87	0,78	16,68	—5,41	12,08
Substitution secondaire					
1,2	—7,41	4,27	9,72	—1,87	7,89
1,3	—7,83	0,77	17,46	—6,19	9,07
1,4	—7,66	1,76	13,45	—3,41	7,81
Substitution tertiaire					
1, 2, 3	—6,83	1,41	12,78	—2,71	9,19
1, 2, 4	—7,87	1,61	12,72	—2,77	10,42
1, 3, 5	—7,96	2,41	11,30	—1,90	6,66
Naphtalène					
Substitution primaire	—4,50	0,36	17,65	—5,88	12,00
Substitution secondaire					
1,2	—6,30	5,20	6,02	—1,18	8,10
1,3	—6,50	1,72	14,18	—3,76	9,20
1,4	—8,00	1,28	14,57	—3,98	7,80
Méthylamine	—5,70	—0,10	17,52	—5,35	—
Diméthylamine	—6,30	—0,10	17,52	—5,35	—
Triméthylamine	—4,10	—0,10	17,52	—5,35	—
Formamide					
Substitution sur l'atome C	—9,00	6,11	—1,75	4,75	—

C. Corrections pour la substitution de l'atome secondaire d'hydrogène par les groupes CH_3

A	B	(ΔH°_{298}), kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^6$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, unités d'entropie
1	1	—4,75	0,49	22,04	—8,96	10,10
1	2	—4,92	1,09	17,79	—6,47	9,18
1	3	—4,42	1,00	19,88	—8,03	9,72
1	4	—5,0	1,39	17,12	—5,88	11,00
1	5	—4,68	1,09	18,71	—7,16	10,76
2	1	—6,31	—0,30	21,74	—8,77	5,57
2	2	—6,33	—0,64	23,38	—9,97	7,15
2	3	—5,25	0,80	19,27	—7,70	6,53
2	4	—3,83	2,52	16,11	—5,88	7,46
2	5	—6,18	0,37	19,25	—7,72	6,72
3	1	—8,22	—0,28	24,21	—10,49	2,81
3	2	—7,00	—0,93	24,73	—8,95	3,87
3	3	—5,19	—3,27	30,96	—14,06	3,99
3	4	—4,94	—0,14	27,57	—10,27	1,88
3	5	—9,20	0,42	16,20	—4,68	1,30
Dans les esters ou les éthers (1-0-)		—7,00	—0,01	17,58	—5,33	14,00
Substitution de H dans l'acide par $-CH_3$ avec formation d'un ester		9,50	0,44	16,63	—4,95	16,70

D. Corrections pour la substitution des liaisons simples par des liaisons multiples

Type de la liaison	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, unités d'entropie
1 = 1	32,88	0,21	—8,28	1,36	—2,40
1 = 2	30,00	1,12	—11,40	3,32	—0,21
1 = 3	28,23	2,18	—15,62	6,42	—0,11
2 = 2 (*cis*)	28,39	—3,57	0,14	1,08	—1,19
2 = 2 (*trans*)	27,40	1,27	—12,77	3,88	—2,16
2 = 3	26,72	—2,02	—10,42	3,83	—0,28
3 = 3	25,70	—0,41	—15,14	6,39	—0,66
1 ≡ 1	74,58	4,72	—24,36	6,29	—9,85
2 ≡ 2	65,50	1,00	—25,70	—9,50	—3,97
1 ≡ 2	69,52	—3,16	—26,37	8,82	—4,19

E. Corrections supplémentaires pour la structure définitive des hydrocarbures

	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, unités d'entropie
Correction supplémentaire pour chaque chaîne latérale dans le noyau					
plus de 2C dans la chaîne latérale du cyclopentane	—0,45	—0,48	1,50	1,15	0,12
plus de 2C dans la chaîne latérale du cyclohexane	0,32	0,76	2,10	1,30	—0,39
plus de 4C dans la chaîne latérale du benzène	—0,70	0,22	—0,20	0,08	—0,62
Correction supplémentaire pour la liaison double introduite					
pour les liaisons doubles conjuguées . . .	13,16	2,24	1,16	0,25	—3,74
pour les liaisons doubles alternées	—4,28	—0,94	3,88	—3,49	—5,12
pour la liaison double adjacente au noyau aromatique:					
dans la chaîne latérale à longueur inférieure à 5C	—2,00	1,01	—3,24	1,31	—2,65
dans la chaîne latérale à longueur dépassant 4C	—1,16	1,01	—3,24	1,31	—2,65

F. Corrections pour les groupes substituant CH_3

Groupe	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, unités d'entropie
—OH (aliphatiques, *méta*, *para*)	—32,70	3,17	—14,86	5,59	2,60
—OH (*ortho*)	—47,70	—	—	—	—
$-O_2$	1,20	6,30	—19,53	10,63	2,00

Suite

Groupe	$\Delta(\Delta H^\circ_{298})$, kcal/mole	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS°_{298}, unités d'entropie
—C	39,00	3,64	—13,92	4,53	4,00
—Cl; pour le premier Cl de l'atome C	0	2,19	—18,85	6,26	0
—Cl; pour chacun des suivants	4,50	—	—	—	—
—Br	10,00	2,81	—19,41	6,33	3,00 *)
—F	—35,00	2,24	—23,61	11,79	—1,00 *)
—I	24,80	2,73	—17,37	4,09	5,00 *)
=O (aldéhyde)	—12,90	3,61	—55,72	22,72	—12,30
—COOH	—87,00	8,50	—15,07	7,94	15,40
=O (cétone)	—13,20	5,02	—66,08	30,21	—2,40
—H	15,80	4,07	—24,96	12,37	5,20
$-C_6H_5$	32,30	—0,79	53,63	—19,21	21,70
$-H_2$	12,30	1,26	—7,32	2,23	—2,80

*) Aux corrections calculées pour l'entropie des halogènes pour les dérivés méthyliques il faut ajouter 1. Par exemple, l'entropie S du chlorure de méthyle est égale à 44,4 (groupe principal) + 10,4 (substitution primaire de l'hydrogène par $-CH_3$) + 0 (substitution par Cl) + 1.

Appendice III

Grandeurs thermodynamiques pour l'oscillateur harmonique unidimensionnel

$\frac{\Theta}{T}$	C	$\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T C\,dt$	S	$\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C\,dT$	$\frac{\Theta}{T}$	C	$\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T C\,dT$	S	$\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C\,dT$
0	1,986	1,986	∞	∞	0,55	1,938	1,490	3,200	1,709
0,10	1,983	1,888	6,560	4,67	0,60	1,928	1,449	3,031	1,581
0,15	1,981	1,841	5,730	3,89					
0,20	1,979	1,761	5,190	3,39	0,65	1,918	1,410	2,877	1,467
0,25	1,976	1,747	4,740	2,99	0,70	1,908	1,371	2,736	1,364
0,30	1,974	1,702	4,390	2,68	0,75	1,896	1,334	2,604	1,270
					0,80	1,884	1,297	2,482	1,185
0,35	1,967	1,659	4,080	2,42	0,85	1,871	1,260	2,369	1,108
0,40	1,960	1,615	3,820	2,20	0,90	1,858	1,224	2,262	1,037
0,45	1,952	1,572	3,600	2,02	0,95	1,844	1,191	2,162	0,972
0,50	1,945	1,531	3,380	1,85	1,00	1,829	1,156	2,068	0,911

Suite

$\frac{\Theta}{T}$	C	$\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T C\,dt$	S	$\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C\,dT$	$\frac{\Theta}{T}$	C	$\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T C\,dT$	S	$\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C\,dT$
1,05	1,814	1,123	1,979	0,856	3,30	0,860	0,251	0,326	0,075
1,10	1,798	1,090	1,895	0,804	3,40	0,820	0,233	0,301	0,067
1,15	1,782	1,058	1,815	0,756					
1,20	1,765	1,027	1,740	0,712	3,50	0,781	0,217	0,277	0,061
					3,60	0,744	0,201	0,256	0,055
1,25	1,747	0,997	1,668	0,671	3,70	0,707	0,187	0,236	0,050
1,30	1,729	0,968	1,600	0,632	3,80	0,672	0,173	0,218	0,045
1,35	1,711	0,939	1,535	0,596	3,90	0,637	0,160	0,201	0,041
1,40	1,692	0,911	1,437	0,563	4,00	0,604	0,148	0,185	0,037
1,45	1,673	0,883	1,414	0,531					
1,50	1,659	0,856	1,358	0,502	4,20	0,542	0,127	0,157	0,030
					4,40	0,484	0,109	0,133	0,025
1,55	1,633	0,829	1,304	0,474	4,60	0,431	0,0927	0,113	0,020
1,60	1,612	0,804	1,252	0,448	4,80	0,383	0,0790	0,096	0,016
1,65	1,592	0,779	1,203	0,424	5,00	0,339	0,0673	0,081	0,014
1,70	1,570	0,755	1,156	0,401	5,20	0,300	0,0573	0,068	0,011
1,75	1,549	0,731	1,111	0,379					
1,80	1,527	0,708	1,067	0,359	5,40	0,262	0,0487	0,058	0,009
					5,60	0,232	0,0413	0,049	0,007
1,85	1,505	0,686	1,026	0,340	5,80	0,204	0,0353	0,041	0,006
1,90	1,483	0,664	0,986	0,322	6,00	0,178	0,0297	0,035	0,005
1,95	1,461	0,633	0,948	0,305	6,40	0,136	0,0251	0,024	0,003
2,00	1,439	0,622	0,911	0,289	6,80	0,103	0,0151	0,017	0,002
2,10	1,393	0,582	0,842	0,259					
2,20	1,348	0,545	0,778	0,233	7,20	0,077	0,0107	0,014	0,001
					7,60	0,057	0,0076	0,009	0,001
2,30	1,302	0,510	0,719	0,210	8,00	0,0427	0,0053	0,006	0,001
2,40	1,256	0,476	0,665	0,189	8,40	0,032	0,0038	0,004	0,000
2,50	1,210	0,444	0,614	0,170	8,80	0,023	0,0030	0,003	
2,60	1,164	0,414	0,568	0,153	9,20	0,017	0,0018	0,002	
2,70	1,119	0,386	0,525	0,138					
2,80	1,074	0,360	0,485	0,125	9,60	0,012	0,0013	0,001	
					10,00	0,009	0,0009	0,001	
2,90	1,030	0,336	0,448	0,112	11	0,004	0,004		
3,00	0,986	0,312	0,414	0,102	12	0,0017	0,0001		
3,10	0,943	0,291	0,382	0,092	13	0,0007			
3,20	0,901	0,270	0,353	0,083					

Appendice IV

Fréquences caractéristiques pour le calcul de la capacité thermique des gaz d'après l'équation (II.16)

Liaison	ν_i	δ_i	Liaison	ν_i	δ_i
C—C (aliphatique) . .	989	390	C—S	650	330
C=C (aliphatique, symétrique)	1 618	599	S—S	500	260
C=C (aliphatique, asymétrique)	1 664	421	S—H	2 570	1 050
C≡C (aliphatique) . .	2 215	333	C—N	990	390
C=C (aliphatique) . .	1 618	844	C=N	1 620	845
C—H (aliphatique) . .	2 914	1 247	N—H	2 920	1 320
C—H (aromatique) . .	3 045	1 318	N—O	1 030	205
C—F	1 050	530	C=S	1 050	530
C—Cl	650	330	N—N	990	390
C—Br	560	280	O—H	3 420	1 150
C—I	500	260	C=O	1 700	390
			C—O	1 030	205
			N=O	1 700	390

Appendice V

Table des fonctions de Tarassov (C_1, C_2) et de Debye (C_3)

$\frac{\Theta}{T}$	$\frac{T}{\Theta}$	C_1	C_2	C_3	$\frac{\Theta}{T}$	$\frac{T}{\Theta}$	C_1	C_2	C_3
0,0	∞	5,957	5,957	5,957	3,2	0,313		4,07	3,75
0,2	5,000	5,937		5,94	3,4	0,294		3,90	3,56
0,4	2,500	5,92		5,91	3,6	0,278		3,74	3,36
0,6	1,667	5,89		5,85	3,8	0,263		3,57	3,18
0,8	1,250	5,85		5,77	4,0	0,250	4,17	3,41	2,996
1,0	1,000	5,79	5,76	5,67	4,2	0,238		3,25	2,82
1,2	0,883	5,73	5,64	5,55	4,4	0,227		3,09	2,65
1,4	0,714	5,65	5,51	5,41	4,6	0,217		2,94	2,50
1,6	0,625	5,55	5,39	5,26	4,8	0,208		2,81	2,34
1,8	0,556	5,46	5,25	5,09	5,0	0,200	3,62	2,68	2,197
2,0	0,500	5,36	5,08	4,918	5,2	0,192		2,54	2,06
2,2	0,455		4,94	4,74	5,4	0,185		2,41	1,93
2,4	0,417		4,78	4,54	5,6	0,179		2,31	1,81
2,6	0,385		4,61	4,35	5,8	0,172		2,20	1,69
2,8	0,357		4,42	4,15	6,0	0,167	3,14	2,09	1,582
3,0	0,333	4,81	4,24	3,95	6,2	0,161		1,98	1,48

Suite

$\frac{\Theta}{T}$	$\frac{T}{\Theta}$	C_1	C_2	C_3	$\frac{\Theta}{T}$	$\frac{T}{\Theta}$	C_1	C_2	C_3
6,4	0,156		1,88	1,39	12,0	0,083	1,630	0,592	0,267
6,6	0,151		1,79	1,30	13,0				0,210
6,8	0,147		1,71	1,21	14,0	0,071	1,357	0,432	0,169
7,0	0,143	2,75	1,63	1,137	15,0				0,137
8,0	0,125	2,42	1,34	0,823	16,0	0,063	1,226	0,341	0,113
9,0	0,111	2,17	1,056	0,604	18,0				0,079
10,0	0,100	1,949	0,86	0,452	20,0	0,050	0,978	0,215	0,058
11,0				0,343					

Appendice VI

Capacités thermiques moyennes de certains gaz entre 0 et t °C

t \ Gaz	H_2	N_2	O_2	CO	NO	H_2O
100	6,92	6,97	7,05	6,97	7,14	8,03
200	6,95	7,00	7,15	7,00	7,17	8,12
300	6,97	7,04	7,26	7,06	7,22	8,22
400	6,98	7,09	7,38	7,12	7,30	8,34
500	6,99	7,15	7,49	7,19	7,38	8,47
600	7,01	7,21	7,59	7,27	7,46	8,60
700	7,03	7,27	7,68	7,34	7,54	8,74
800	7,06	7,35	7,77	7,43	7,62	8,89
900	7,09	7,42	7,85	7,50	7,70	9,04
1 000	7,12	7,49	7,92	7,57	7,76	9,18
1 100	7,15	7,56	7,98	7,64	7,83	9,32
1 200	7,20	7,62	8,04	7,70	7,89	9,45
1 300	7,24	7,67	8,11	7,76	7,94	9,58
1 400	7,28	7,73	8,16	7,81	7,99	9,72
1 500	7,32	7,78	8,20	7,85	8,03	9,84
1 600	7,36	7,82	8,24	7,90	8,08	9,96
1 700	7,40	7,86	8,28	7,94	8,12	10,09
1 800	7,45	7,91	8,33	7,98	8,15	10,20
1 900	7,49	7,94	8,38	8,02	8,19	10,30
2 000	7,53	7,98	8,42	8,05	8,22	10,41
2 100	7,57	8,01	8,45	8,09	8,26	10,52
2 200	7,62	8,05	8,48	8,12	8,29	10,61
2 300	7,66	8,08	8,52	8,15	8,31	10,71

Suite

t \ Gaz	H_2	N_2	O_2	CO	NO	H_2O
2 400	7,70	8,10	8,56	8,18	8,34	10,79
2 500	7,74	8,14	8,59	8,21	8,36	10,87
2 600	7,78	8,17	8,63	8,24	8,38	10,96
2 700	7,81	8,19	8,65	8,46	8,40	11,03
2 800	7,85	8,22	8,68	8,28	8,42	11,11
2 900	7,89	8,24	8,72	8,30	8,44	11,18
3 000	7,92	8,26	8,76	8,32	8,45	11,23

t \ Gaz	CO_2	N_2O	SO_2	Air	CH_4	C_2H_4	C_2H_2
100	9,17	9,79	9,74	6,96	8,73	11,45	11,12
200	9,65	10,12	10,15	7,01	9,48	12,64	11,79
300	10,06	10,45	10,52	7,06	10,20	13,73	12,36
400	10,40	10,74	10,84	7,13	10,88	14,76	12,81
500	10,75	11,02	11,11	7,20	11,53	15,69	13,21
600	11,03	11,24	11,35	7,27	12,15	16,52	13,58
700	11,28	11,50	11,55	7,34	12,74	17,26	13,90
800	11,50	11,71	11,72	7,42	13,28	18,07	14,22
900	11,70	11,90	11,88	7,49	13,79	18,62	14,49
1 000	11,88	12,07	12,01	7,56	14,27	19,24	14,75
1 100	12,05	12,21	12,13	7,62			
1 200	12,19	12,35	12,23	7,68			
1 300	12,32	12,48	12,33	7,73			
1 400	12,45	12,60	12,41	7,78			
1 500	12,56	12,69	12,48	7,84			
1 600	12,66	12,78	12,55	7,88			
1 700	12,75	12,88	12,61	7,92			
1 800	12,84	12,95	12,67	7,96			
1 900	12,92	13,01	12,71	7,99			
2 000	12,99	13,09	12,77	8,03			
2 100	13,06	13,17	12,81	8,06			
2 200	13,13	13,21	12,85	8,08			
2 300	13,19	13,28	12,89	8,12			
2 400	13,24	13,33	12,93	8,14			
2 500	13,30	13,38	12,96	8,18			
2 600	13,34	13,42	12,99	8,20			
2 700	13,39	13,46	13,02	8,23			
2 800	13,43	13,51	13,04	8,25			
2 900	13,48	13,55	13,07	8,27			
3 000	13,52	13,59	13,10	8,29			

Appendice VII

Constantes de l'équation de Van der Waals pour certains gaz

Corps	$a \cdot 10^{-6}$	b	Corps	$a \cdot 10^{-6}$	b
H_2	0,245	26,6	CO_2	3,604	42,8
He	0,0334	23,2	CH_4	2,264	42,78
NH_3	4,192	37,3	C_2H_2	4,398	51,37
N_2	1,348	38,6	C_2H_4	4,48	57,19
O_2	1,362	31,8	C_3H_8	9,249	90,23

Appendice VIII

Températures et pressions critiques de certains liquides

Corps	t_{cr}	p_{cr}	Corps	t_{cr}	p_{cr}
Ar	—122,2	48,0	$C_2H_4O_2$ (acide acétique)	321,6	57,2
Br_2	302,2	121	C_2H_6 (éthane)	32,3	48,2
Cl_2	144,0	76,1	C_2H_6O (éthanol) . . .	243,0	63,1
H_2	—240,0	12,8	C_2H_6O (éther méthylique)	126,9	53
H_2O	374,15	218,5	C_3H_6O (acétone) . .	235,0	47,0
He	—268,0	2,26	$C_3H_6O_2$ (méthylacétate)	233,7	46,0
N_2	—147,1	33,5	C_3H_8 (propane) . . .	96,8	42,0
NH_3	132,4	111,5	C_3H_8O (propanol) . .	263,0	53,0
Ne	—228,8	26,9	$C_4H_8O_2$ (éthylacétate)	250,1	37,8
O_2	—118,8	49,7	C_4H_{10} (*n*-butane) . .	152,5	36,0
SO_2	157,3	77,8	C_5H_{12} (*n*-pentane) . .	198,0	33,0
SO_3	218,2	83,8	C_6H_5Cl (chlorobenzène)	359,1	44,6
CCl_4	283,1	45,0	C_6H_6 (benzène) . . .	288,5	47,9
$CCl_2F—CClF_2$ . . .	214,1	33,7	C_6H_{12} (cyclohexane)	281,0	39,8
$CClF_3$	28,8	40,3	C_6H_{14} (*n*-hexane) . .	234,8	29,5
CO	—138,7	34,6	C_7H_8 (toluène) . . .	320,6	41,6
CO_2	31,0	73,0	C_7H_{16} (*n*-heptane) . .	267,0	27,0
$COCl_2$	182	56	C_8H_{18} (*n*-octane) . .	296,2	25,2
CS_2	273,0	72,9	Air	—140,9	37,2
$CHCl_3$	260,9	54,5			
CH_4 (méthane) . . .	—82,2	45,8			
CH_4O (méthanol) . .	240,0	78,7			
C_2H_2 (acétylène) . .	36	62			
C_2H_4 (éthylène) . . .	9,7	50,8			

Appendice IX

Valeurs de γ pour τ de 1 à 3,5

π \ τ	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,2	2,4	2,7	3,0	3,5
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1	0,612	0,735	0,814	0,870	0,906	0,926	0,948	0,956	0,964	0,976	0,990	1,000	1,006	1,010	1,014
2	0,385	0,560	0,668	0,760	0,824	0,822	0,898	0,914	0,930	0,956	0,980	1,000	1,012	1,020	1,028
3	0,288	0,435	0,560	0,668	0,748	0,806	0,854	0,880	0,902	0,940	0,974	1,000	1,020	1,032	1,046
4	0,248	0,370	0,494	0,602	0,690	0,764	0,824	0,858	0,882	0,930	0,972	1,000	1,030	1,048	1,062
5	0,226	0,338	0,464	0,566	0,654	0,736	0,802	0,842	0,866	0,922	0,972	1,008	1,042	1,062	1,080
6	0,210	0,318	0,442	0,544	0,634	0,720	0,788	0,834	0,860	0,920	0,978	1,014	1,052	1,074	1,098
7	0,202	0,310	0,430	0,532	0,626	0,710	0,780	0,832	0,860	0,926	0,988	1,026	1,068	1,092	1,112
8	0,200	0,308	0,428	0,528	0,624	0,712	0,784	0,834	0,868	0,934	1,000	1,040	1,086	1,110	1,136
9	0,200	0,310	0,430	0,532	0,630	0,720	0,792	0,840	0,878	0,948	1,014	1,058	1,106	1,130	1,158
10	0,202	0,312	0,434	0,542	0,640	0,730	0,806	0,852	0,890	0,964	1,034	1,076	1,128	1,153	1,180
11	—	—	0,460	0,552	0,654	0,746	0,810	0,866	0,908	0,982	1,054	1,100	1,152	1,174	1,204
12	—	—	0,474	0,566	0,668	0,760	0,834	0,884	0,928	1,008	1,078	1,126	1,174	1,198	1,226
13	—	—	0,490	0,582	0,686	0,778	0,852	0,906	0,952	1,014	1,106	1,152	1,202	1,222	1,250
14	—	—	0,510	0,598	0,706	0,798	0,874	0,930	0,978	1,066	1,134	1,180	1,228	1,248	1,280
15	—	—	0,532	0,620	0,728	0,826	0,902	0,958	1,006	1,100	1,166	1,214	1,256	1,280	1,310
16	—	—	0,554	0,646	0,758	0,854	0,934	0,996	1,036	1,114	1,198	1,240	1,290	1,310	1,340
17	—	—	0,554	0,672	0,786	0,890	0,970	1,026	1,072	1,172	1,230	1,274	1,322	1,342	1,368
18	—	—	0,578	0,706	0,824	0,930	1,006	1,066	1,110	1,208	1,270	1,310	1,354	1,374	1,402
19	—	—	0,604	0,738	0,860	0,970	1,050	1,106	1,150	1,248	1,308	1,348	1,392	1,414	1,434
20	—	—	0,628	0,768	0,894	1,006	1,088	1,142	1,180	1,288	1,340	1,386	1,432	1,442	1,468
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,328	1,406	1,418	1,472	1,476	1,504
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,366	1,426	1,466	[illegible]	1,522	1,534

Suite

Valeurs de γ pour τ de 3,5 à 35

π \ τ	3,5	5	6	7	8	9	10	12	15	16	18	20	22	25	30	35
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
5	1,080	1,076	1,071	1,063	1,056	1,057	1,048	1,043	1,038	1,036	1,030	1,028	1,024	1,019	1,015	1,012
10	1,180	1,167	1,152	1,135	1,120	1,117	1,102	1,088	1,072	1,070	1,061	1,052	1,048	1,039	1,031	1,028
15	1,310	1,274	1,244	1,214	1,194	1,181	1,160	1,136	1,110	1,108	1,087	1,080	1,072	1,058	1,045	1,042
20	1,468	1,402	1,346	1,302	1,274	1,248	1,210	1,182	1,152	1,148	1,127	1,110	1,100	1,082	1,060	1,054
25	—	1,540	1,450	1,398	1,356	1,318	1,284	1,434	1,192	1,188	1,158	1,142	1,128	1,106	1,084	1,070
30	—	1,686	1,570	1,502	1,444	1,392	1,352	1,292	1,234	1,228	1,192	1,176	1,156	1,130	1,106	1,086
35	—	1,868	1,708	1,612	1,534	1,470	1,424	1,350	1,284	1,270	1,228	1,208	1,184	1,160	1,126	1,104
40	—	2,028	1,854	1,728	1,630	1,554	1,492	1,410	1,328	1,312	1,266	1,240	1,212	1,178	1,146	1,118
45	—	2,228	2,018	1,850	1,736	1,644	1,570	1,470	1,380	1,354	1,306	1,274	1,242	1,202	1,168	1,134
50	—	2,450	2,190	1,986	1,850	1,744	1,654	1,534	1,432	1,400	1,346	1,308	1,272	1,228	1,188	1,152
55	—	2,694	2,372	2,126	1,968	1,844	1,740	1,598	1,486	1,448	1,388	1,342	1,302	1,252	1,208	1,168
60	—	2,966	2,570	2,274	2,098	1,952	1,828	1,664	1,546	1,500	1,432	1,380	1,334	1,278	1,230	1,182
65	—	—	—	—	—	—	—	—	1,602	1,552	1,476	1,416	1,368	1,306	1,252	1,196
70	—	—	—	—	—	—	—	—	1,662	1,608	1,526	1,454	1,380	1,332	1,272	1,214
75	—	—	—	—	—	—	—	—	1,728	1,668	1,590	1,494	1,438	1,362	1,292	1,238
80	—	—	—	—	—	—	—	—	1,794	1,728	1,622	1,538	1,472	1,390	1,314	1,248
85	—	—	—	—	—	—	—	—	1,862	1,790	1,672	1,582	1,512	1,426	1,338	1,268
90	—	—	—	—	—	—	—	—	1,930	1,862	1,726	1,626	1,548	1,456	1,360	1,288
95	—	—	—	—	—	—	—	—	2,002	1,912	1,774	1,668	1,590	1,490	1,380	1,308
100	—	—	—	—	—	—	—	—	2,070	1,978	1,828	1,712	1,628	1,528	1,402	1,328

Constantes de l'équation (IX.21)

T	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^{5}$	T	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^{05}$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	1 700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	1 800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916	1 900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	2 000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	2 100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	2 200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	2 300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
1 000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	2 400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
1 100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	2 500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
1 200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	2 600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
1 300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	2 700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505
1 400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835	2 800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
1 500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	2 900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
1 600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	3 000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

Appendice XI

Valeurs de $-\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}$ et ΔH_0° pour le graphite et certains gaz

Corps	T							ΔH_0°, kcal/mole
	298,16	400	600	800	1 000	1 200	1 500	
C	0,5172	0,824	1,477	2,138	2,771	3,365	4,181	0
CO	40,350	42,393	45,222	47,254	48,860	50,194	51,864	—27,202
CO_2	43,555	45,828	49,238	51,895	54,109	56,019	58,481	—93,969
COS	47,39	49,81	53,50	55,37	58,75	60,79	63,40	—22,2
CS_2	48,28	50,90	54,89	57,97	60,51	62,57	65,44	—3,6
Cl_2	45,951	48,148	51,297	53,614	55,453	56,979	0	0
HCl	37,734	39,771	42,588	44,597	46,171	47,472	49,096	—21,984
H_2	24,423	26,422	29,203	31,186	32,738	34,010	35,590	0
H_2O	37,165	39,505	42,766	45,128	47,010	48,593	50,598	—57,107
H_2S	41,17	43,52	46,85	49,31	51,29	52,99	55,16	—19,53
NH_3	37,958	40,362	43,822	46,461	48,659	50,574	53,086	—
N_2	38,817	40,861	43,688	45,711	47,306	48,629	50,284	0
NO	42,980	45,134	48,090	50,202	51,864	53,245	54,964	21,477
NO_2	49,14	51,58	55,13	57,83	60,05	61,96	64,38	—
O_2	42,061	44,112	46,968	49,044	50,697	52,077	53,808	0
SO_2	50,84	53,38	57,11	59,96	62,30	64,30	66,84	—85,746
SO_3	51,87	54,74	59,26	62,94	66,08	68,83	72,40	—108,49

S_2	47,33	49,47	52,52	54,78	56,57	58,06	59,92	—
CH_4 (méthane)	36,46	38,86	42,39	45,21	47,65	49,86	52,84	—15,987
C_2H_2 (acétylène)	39,98	42,45	46,31	49,40	52,01	54,28	52,23	54,329
C_2H_4 (éthylène)	43,98	46,61	50,70	54,19	57,29	60,12	64,94	14,522
C_2H_6 (éthane)	45,27	48,24	53,08	57,29	61,11	64,63	69,46	—16,517
C_3H_4 (propadiène)	48,18	51,35	56,55	61,00	64,94	68,50	73,29	47,70
C_3H_6 (propylène)	52,95	56,39	62,05	67,04	71,57	75,73	81,43	8,468
C_3H_8 (propane)	52,73	56,48	62,93	68,74	74,10	79,07	85,86	—19,482
C_4H_6 (1,2-butadiène)	57,11	61,21	68,10	74,11	79,52	84,47	91,18	42,00
C_4H_8 (1-butène)	59,25	63,64	71,14	72,82	83,93	89,55	97,27	4,96
C_4H_8 (isobutène)	56,47	60,90	68,42	75,15	81,29	86,94	94,66	0,98
C_4H_8 (*cis*-2-butène)	58,67	62,89	69,94	76,30	82,17	87,62	95,12	3,48
C_4H_8 (*trans*-2-butène)	56,80	61,31	68,84	75,53	81,62	87,22	94,91	2,24
C_4H_{10} (*n*-butane)	58,54	63,51	72,01	79,63	86,60	93,08	101,95	—23,67
C_4H_{10} (isobutane)	56,08	60,72	68,95	76,45	83,38	89,80	98,64	—25,30
C_5H_{12} (*n*-pentane)	64,52	70,57	80,96	90,31	93,87	106,83	117,72	—27,23
C_5H_{12} (isopentane)	64,36	70,07	80,12	89,44	97,96	105,87	116,78	—28,81
C_5H_{12} (néopentane)	56,36	61,93	71,96	81,27	89,90	97,92	108,91	—31,30
C_6H_6 (benzène)	52,93	56,69	63,70	70,34	76,57	82,40	90,45	24,00
C_6H_{14} (*n*-hexane)	70,62	77,75	90,06	101,14	111,31	120,74	133,64	—30,91
CH_3NO_2	55,39	58,59	63,79	68,23	72,16	75,73	80,53	—14,55
C_2H_5OH	54,27	58,11	64,43	69,84	74,65	79,02	84,92	—52,26

Appendice XII

Rapports entre diverses unités d'énergie

Unités d'énergie	erg	cal (15°)	l-atm (phys.)	cm^3·atm (phys.)
erg	1	$2,39005 \cdot 10^{-8}$	$9,86896 \cdot 10^{-10}$	$9,86924 \cdot 10^{-7}$
cal (15°)	$4,18401 \cdot 10^{7}$	1	$4,12918 \cdot 10^{-2}$	$4,12930 \cdot 10$
l-atm (phys.)	$1,01328 \cdot 10^{9}$	$2,42179 \cdot 10$	1	$4,00003 \cdot 10^{3}$
cm^3·atm (phys.)	$1,01325 \cdot 10^{6}$	$2,42172 \cdot 10^{-2}$	$9,99971 \cdot 10^{-4}$	1
kWh (abs.)	$3,6000 \cdot 10^{13}$	$8,6042 \cdot 10^{5}$	$3,55282 \cdot 10^{4}$	$3,55293 \cdot 10^{7}$

Note. 1 erg $= 10^{-7}$ J.

Appendice XIII

Valeurs converties pour certaines unités de mesure

Unité métrique	Unité SI
1 l (dm^3)	$1,0000 \cdot 10^{-3}$ m^3
1 ml (cm^3)	$1,0000 \cdot 10^{-6}$ cm^3
1 g/cm^3	1 000 kg/m^3
1 g/ml (kg/l)	1 000 kg/m^3
1 cm^3/g	10^{-3} m^3/kg
1 ml/g	$1,0000 \cdot 10^{-3}$ m^3/kg
1 l/mole	$1,0000 \cdot 10^{-3}$ m^3/kmole
t, °C	T, °K — 273,15°
1 kgf	9,80665 N *)
1 dyn	10^{-5} N
1 at (techn.)	98066,5 N/m^2
1 atm (phys.)	101325 N/m^2
1 kgm	9,80665 J **)
1 l·atm	101,328 J
1 cal	4,1868 J
1 cal/(mole·degré)	4,1868 J/(mole·degré)

*) 1 newton (N) = (1 kg)·(1 m) : (1 s^2).
**) 1 joule (J) = (1 N)·(1 m).

Logarithmes à quatre chiffres

Nombres	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Parties proportionnelles								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	11	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13

30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5052	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	11
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	12
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5515	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6551	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7

Suite

Nombres	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Parties proportionnelles								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	5	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5

75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9764	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

BIBLIOGRAPHIE CHOISIE

1. BABOR J. A., THIESSEN G. W. How to solve problems in physical chemistry. 4 print., New York, 1947.
2. БАТАЛИН Г. И. Сборник примеров и задач по физической химии (Recueil d'exemples et de problèmes de la physique chimique). Киев. Киевский государственный университет, 1960.
3. BEARMAN R. J., CHU B. Problems in chemical thermodynamics. Addison, 1967.
4. BRETSZNAJDER ST. Wlasności gazów i cieczy. Warszawa, Wydanictwa naukowo-technicza, 1965.
5. ГАМЕЕВА О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии (Recueil d'exemples et d'exercices de la chimie physique et colloïdale). М., « Высшая школа », 1974.
6. GUGGENHEIM E. A., PRUE J. E. Physicochemical calculations. New York-Amsterdam, Interscience, 1955.
7. КАЗАНСКАЯ А. С., СКОБЛО В. А. Расчеты химических равновесий (Calcul des équilibres chimiques). М., « Высшая школа », 1974.
8. КАРТУШИНСКАЯ А. И., ЛЕЛЬЧУК Х. А., СТРОМБЕРГ А. Г. Сборник задач по химической термодинамике (Recueil de problèmes de la thermodynamique chimique). М., « Высшая школа », 1973.
9. КИРЕЕВ В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций (Méthodes de calcul pratique dans la thermodynamique des réactions chimiques). М., « Химия », 1975.
10. КИСЕЛЕВА Е. В., КАРЕТНИКОВ Г. С., КУДРЯШОВ И. В. Сборник задач и примеров по физической химии (Recueil d'exemples et de problèmes de la chimie physique). М., « Высшая школа », 1970.
11. LABOWITZ L. C., ARENTS J. S. Problems and solutions physical chemistry. New York-London, Acad. Press, 1969.
12. ЛАПТЕВ Д. М. Задачи и упражнения по термодинамике растворов (Recueil de problèmes et d'exercices de la thermodynamique des solutions). М., « Металлургия », 1965.
13. ПАРФЕНОВ Г. С. Сборник примеров и задач по физической химии (Recueil d'exemples et de problèmes de la chimie physique). М., Учпедгиз, 1960.
14. ПЛЕТЕНЕВ С. К., СКЛЯРЕНКО С. И. Сборник примеров и задач по физической химии (Recueil d'exemples et de problèmes de la chimie physique). М., ОНТИ, 1936.
15. ПОНОМАРЕВА К. С. Сборник задач по физической химии (Recueil de problèmes de la chimie physique). Металлургиздат, 1962.
16. REID R. C., SHERWOOD TH. K. The properties of gases and liquids. Their estimation and correlation. New York-SanFrancisco-Toronto-London. McGraw-Hill, 1966.
17. SMITH N. O. Chemical thermodynamic. A problems approach. New York, Reinhold, 1967.
18. SULLEN L. G., LANGE P. W., GABRIELSON C. O. Problems in physical chemistry. New York, Prentice-Hall, 1952.
19. HOUGEN O. A., WATSON K. M. The application of physico-chemical principles and data to problems of industry. New York-London, 1936.
20. HOUGEN O. A., WATSON K. M., RAGATZ R. A. Chemical processes principles. New York, Willey, vol. 1, 1956; vol. 2, 1959.
21. WENNER R. R. Thermochemical calculations. New York-London, 1950.